Agriculture Canada

FOOD PRODUCTION AND INSPECTION BRANCH / DIRECTION GÉNÉRALE, PRODUCTION ET INSPECTION DES ALIMENTS	DATE: Le 30 octobre 1987	T-1-255
	PESTICIDES	
RE / OBJET: CIRCULAIRE À LA PROFESSION		

Objet : Guide de chimie et de devenir des pesticides dans l'environnement

L'article 9 du Règlement sur les produits antiparasitaires requiert que les demandeurs d'homologation de produits antiparasitaires fournissent les renseignements à l'appui de leur demande.

Dans la présente circulaire figurent des directives sur l'élaboration de données visant à déterminer les transformations chimiques des pesticides dans l'environnement et de prévoir leur "devenir" dans l'environnement.

Les présentes lignes directrices ont été rédigées conjointement par Agriculture Canada, Environnement Canada et Pêches et Océans Canada. Les commentaires reçus sur une ligne directrice proposée, distribuée sous forme de circulaire aux demandeurs d'homologation, ont été pris en considération et inclus au besoin. Par conséquent, la présente circulaire remplace la circulaire aux demandeurs d'homologation R-1-222 du 19 novembre 1984.

Le directuer p.i.,
Division des questions d'actualités, de
la planification et des priorités,

M. J.E. Hollebone

TMemo4

ALSO AVAILABLE IN ENGLISH

GUIDE D'HOMOLOGATION

DES PESTICIDES AU CANADA :

CHIMIE ET DEVENIR

DANS L'ENVIRONNEMENT

Rédigé conjointement par :

- Agriculture Canada
- Environnement Canada
- Pêches et Océans Canada

Le 15 juillet 1987

TABLE DES MATIERES

		Page
6.1	**SOMMAIRE**	1
A.	Renseignements généraux	
	1. Objet et description des directives	1
	2. Protocole expérimental	3
	3. Rapports	4
B.	Liste de contrôle des éléments des rapports	6
C.	Diagramme des travaux sur les transformations chimiques dans l'environnement exigés pour l'homologation de pesticides	8
D.	Données exigées pour l'évaluation du devenir dans l'environnement	9
6.2	**ESSAIS EN LABORATOIRE**	10
A.	Propriétés physico-chimiques du composé d'origine et du (des) principal (principaux) produit(s) de transformation	10
	1. Tension de vapeur et volatilisation	12
	2. Hydrolyse	13
	3. Photodégradation	15
	4. Solubilité dans l'eau	20
	5. Coefficient de partage dans l'octanol et l'eau (K_{oe})	23
B.	Mobilité	27
	1. Adsorption - Désorption	28
	2. Lessivage	33
C.	Métabolisme	36
	1. Sol - voies de dégradation et persistance	36
	2. Milieu aquatique - anaérobie et aérobie	40
6.3	**ETUDES DE TERRAIN**	44
A.	Dissipation et accumulation - milieu terrestre	44
	1. Systèmes d'étude	45
	1.1 Petites parcelles	45
	1.2 Grandes parcelles	46

		Page
	2. Protocole expérimental	46
	2.1 Nombre de sites	46
	2.2 Nombre de parcelles	48
	2.3 Application	49
	2.4 Exigences d'échantillonnage	49
	3. Problèmes particuliers	52
B.	Dissipation et accumulation - milieu aquatique	57
	1. Systèmes d'étude	57
	2. Protocole expérimental	58
C.	Cas particuliers reliés aux profils d'emploi prévus	62
	1. Foresterie	62
	2. Pesticides à mélanger au moment de l'emploi	63
	3. Serre	63
	4. Emploi domestique intérieur et extérieur	63
	5. Divers	63
6.4	**ENTREPOSAGE, ELIMINATION ET DECONTAMINATION**	65
A.	Renseignements figurant sur l'étiquette et l'emballage	65
6.5	**EVALUATION DES DONNEES SUR LE DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT**	66

6.1 SOMMAIRE

A. RENSEIGNEMENTS GÉNÉRAUX

1. Objet et description des directives

Les présentes directives ont pour objet :

1) d'établir les exigences relatives à l'homologation concernant les études sur les transformations chimiques et le devenir des pesticides dans l'environnement;

2) de suggérer des méthodes de collecte et de compte rendu des données requises;

3) de faciliter la précision du degré d'exposition des personnes et des organismes non visés aux ingrédients actifs d'un produit antiparasitaire et aux produits de sa transformation chimique dans l'environnement.

Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire :

1) de déterminer les ingrédients actifs, les produits, les voies, la vitesse de transformation, ainsi que les facteurs déterminants du processus de transformation;

2) d'évaluer la persistance et la mobilité dans l'ingrédient actif et de ses principaux produits de transformation dans l'environnement;

3) de prévoir des modèles de persistance et de transport en fonction d'utilisations définies.

LES DEMANDEURS D'HOMOLOGATION DOIVENT FOURNIR LES DONNÉES QUI PERMETTRONT DE SATISFAIRE À CES EXIGENCES.

Les directives ont été préparées en tenant compte des lignes directrices de l'Environmental Protection Agency (EPA)(1), de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO)(2) et de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE)(3). Des exigences supplémentaires sont également imposées relativement à la géographie et au climat du Canada. **IL EST OBLIGATOIRE QUE DES ÉTUDES SUR LE TERRAIN PORTANT SUR LA DISSIPATION ET L'ACCUMULATION SOIENT MENÉES AU CANADA SELON LES CARACTÉRISTIQUES D'UTILISATION CANADIENNES.**

En raison des nombreuses variables que comporte l'étude de chaque pesticide, comme le procédé de fabrication, la méthode d'application, la distribution éventuelle, la transformation chimique et la toxicité, il n'existe pas de protcoles définis, en particulier pour ce qui concerne les études sur le terrain. Les présentes lignes directrices ont été conçues pour être souples, tout en indiquant clairement les types d'études nécessaires à l'évaluation.

L'omission de toute étude "exigée" doit être justifiée sur le plan scientifique. Lorsqu'il prend la décision (au cas par cas) de ne pas procéder à des essais en laboratoire d'un produit de transformation, le demandeur d'homologation doit faire part de ses motifs.

Les protocoles présentés dans les pages qui suivent sont recommandés comme méthode normalisée d'effectuer des tests précis. Les tests menés selon d'autres protocoles bien fondés scientifiquement sont également aceptables. Les références incluses constituent le fondement de l'élaboration d'autres protocoles, et chacune se rapporte à des tests précis. Elles s'appliquent dans la plupart des cas à la totalité ou à une partie de l'étude, et non à un élément en particulier. Les listes d'ouvrage de référance ne figurent qu'à titre d'information et ne sont pas exhaustives.

Les caractéristiques d'utilisation sont divisées en deux catégories générales : le milieu terrestre et le milieu aquatique, avec une section distincte portant sur les cas particuliers. Les exigences en matière de données sont fondées sur les caractéristiques d'utilisation prévues (voir paragraphe 6.1 D).

Pour démontrer la sécurité d'un pesticide pour l'environnement, le demandeur d'homologation doit indiquer dans quelle mesure un ingrédient actif ou un produit de trnansformation important peut :

a) persister dans les zones d'application, ou

b) se répandre hors des zones d'application (ou des couches de sol), dans les conditions environnementales (humidité, température, pH, type de sol, climat) susceptibles de se présenter dans les régions où le pesticide sera utilisé au Canada.

Les demandeurs d'homologation doivent présenter leurs conclusions dans le sommaire (partie 6.1) du document de présentation des données. Ces conclusions devraient être étayées par un exposé fondé sur les données présentées. En particulier, les conclusions des études sur le terrain (par exemple, les études de petites parcelles ou de mares) doivent être expliquées et appuyées d'une manière adéquate par le résultat des études en laboratoire. Dans la mesure où ces conditions sont respectées, les études sur le terrain fourniront normalement les renseignements sur l'effet du pesticide dans l'environnement qui auront le plus grand poids sur les décisions en matière de règlementation. Les essais en laboratoire portant sur les propriétés physico-chimiques et le comportement simulé d'un pesticide dans l'environnement servent à préciser les résultats des études sur le terrain et à permettre l'interprétation ou l'explication des conclusions de ces études. Toute divergence par rapport aux résultats obtenus lors des études sur le terrain doit être expliquée.

Les conclusions des études sur la transformation chimique et le devenir des pesticides dans l'environnement seront évaluées par Environnement Canada, et ces évaluations seront transmises à Agriculture Canada qui les utilisera pour prendre ces décisions sur la gestion des risques. Si les lignes directrices qui suivent sont respectées, les données fournies, les propriétés du pesticide et les caractéristiques d'utilisation prévues, il est possible que des données supplémentaires soient exigées. L'évaluation suivra la pratique recommandée par l'OCDE sur ce sujet, à savoir **"qu'UN JUGEMENT SCIENTIFIQUE PLUTÔT QUE DES CRITÈRES RIGIDES DOIT ÊTRE APPLIQUÉ POUR ACCEPTER OU REJETER DES (CERTAINS) RÉSULTATS D'ESSAI."**

2. Protocole expérimental

Les caractéristiques suivantes du protocole expérimental s'appliquent aux diverses études présentées dans les directives. En général, on retrouve dans les directives de l'EPA (1) l'orientation nécessaire à l'élaboration du protocole expérimental; les commentaires formulés ici visent à souligner les points importants et à servir de guide dans les cas problèmes.

a) Les principes de l'OCDE portant sur les essais (3) doivent être suivis pour toutes les études.

b) Les substances d'essai seront de qualité analytique dans le cas de la matière active destinée aux analyses radio-isotopiques, et de qualité technique ou de qualité analytique pour d'autres travaux en laboratoire; on utilisera le produit formulé pour la plupart des essais sur le terrain.

c) Bien que les méthodes d'analyse isotopique soient préférables pour effectuer un bilan de matière du composé initial et des principaux produits de transformation, d'autres méthodes analytiques peuvent, dans de nombreux cas, se révéler acceptables pour la détection des composés.

d) Des parcelles témoins non traitées doivent être prévues dans chaque expérience où on le juge nécessaire (elles ne le sont pas toujours pour les études utilisant des traceurs).

e) À moins d'indication contraire, tous les traitements doivent être appliqués au moins en double.

f) La température standard doit être soit de 20 °C, soit de 25 °C dans les essais en laboratoire (à moins d'indication contraire). Le maintien d'une seule température standard permettra de calculer des paramètres tels que les rapports de distribution (voir paragraphe 6.2 A.1c)).

g) Des études sur le terrain portant sur la dissipation et l'accumulation doivent se faire au Canada. Les types de sol choisis pour les études sur le terrain doivent être représentatifs des principaux sites où l'utilisation est prévue au Canada. Des types de sol semblables doivent être utilisés dans les essais en laboratoire quoique ces derniers puissent se faire à l'extérieur du Canada.

3. Rapports

a) Protocoles : Les rapports devraient comprendre une descrption de TOUS les protocoles expérimentaux. La liste de contrôle présentée aux pages suivantes ainsi que la section "rapports" contenue dans chaque protocole comprennent des renseignements sur les détails à inclure dans les rapports. Étant donné que la nécessité de certains détails repose sur l'utilisation prévue et sur les propriétés particulières d'un pesticide, ces listes devraient être considérées comme des directives plutôt que comme des critères rigides ou exhaustifs. Toute omission d'un détail figurant à la liste doit être justifiée.

b) Résultats : Les valeurs témoins ainsi que les valeurs du matériel et des principaux produits de transformation mis à l'épreuve doivent figurer dans les rapports. Les données non révisées doivent être présentées. Si des corrections sont apportées aux données présentées (par exemple, pour l'efficacité de l'extraction), elles doivent être énoncées clairement. Le cas échéant, les résultats numériques ainsi que les tableaux et graphiques devraient être présentés en ce qui concerne les constantes de vitesse, les demi-vies (pour les réactions de premier ordre) ou le DT_{50} (temps nécessaire à une dégradation de 50 %). Des exemples de calculs doivent être inclus s'il y a lieu.

c) Il est fortement recommandé de fournir des données extraites de documents de référence (p.ex., pour des pesticides bien étudiés ou des substances qui figurent au document d'essai, car ces données peuvent fournir des indications sur la sensibilité du système et la possibilité de reproduire et d'aider à interpréter le comportement probable dans l'environnement de la matière mise à l'épreuve. Les données élaborées à des fins autres que l'homologation au Canada et qui fournissent des indications supplémentaires et pertinentes sur la transformation chimique et le devenir dans l'environnement (p. ex., photodégradation des échantillons d'eau naturelle, études sur le terrain menées dans d'autres pays) devraient être présentées pour fins d'évaluation. Certaines propriétés physico-chimiques des pesticides exigées en vertu de la Partie 2, Chimie du produit peuvent se révéler nécessaires pour l'évaluation de la

transformation chimique et du devenir de substances étudiées dans l'environnement, (par exemple, spectre d'absorption des UV-VIS, constantes de dissociation) et les demandeurs doivent veiller à ce que ces propriétés soient précisées.

OUVRAGES CONSULTÉS

(1) EPA. Pesticide Assessment Guidelines, 1982. Subdivision D. Product Chemistry. EPA-540/9-82-018, and Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate. EPA-540/9-82-021.

(2) FAO. Second Expert Consultation on Environmental Criteria for Registration of Pesticides, 1981. Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. Rome.

(3) Groupe de chimie de l'OCDE, 1981. Directives de l'OCDE sur les essais de produits chimiques. Groupe d'experts de chimie physique.

6.1

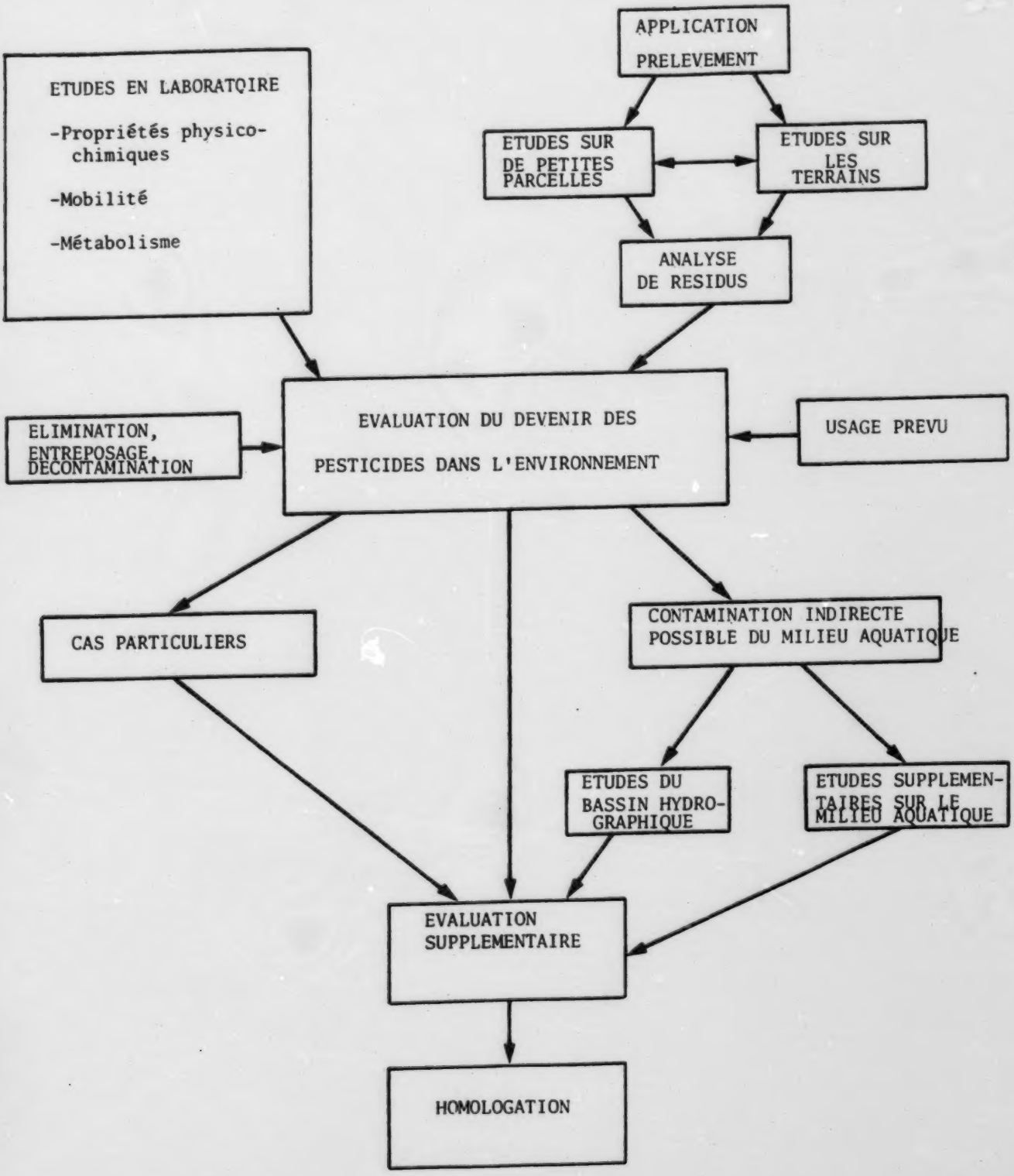
B. LISTE DE CONTRÔLE AUX FINS DE RAPPORT

	Tension de vapeur	Volatilisation - milieu terrestre	Volatilisation - milieu aquatique	Hydrolyse	Photodégradation - milieu terrestre	Photodégradation - milieu aquatique	Photodégradation - air	Solubilité dans l'eau	K_{Oe}	Adsorption-désorption	Lessivage	Métabolisme - sol	Métabolisme - milieu aquatique-aérobie	Métabolisme - milieu aquatique-anaérobie	Dissipation-milieu terrestre	Dissipation - milieu aquatique
A. Propriétés des éléments du système																
1. Sédiments																
classe de texture		X			X					X	X	X	X	X	X	X
granulométrie		X			X					X	X	X	X	X	X	X
pourcentage de carbone organique		X			X					X	X	X	X	X	X	X
capacité d'échange cationique										X	X	X			X	
2. Plantes (le cas échéant)																
espèces															X	X
variétés															X	
espacement															X	
espacement des rangées															X	
stade de développement															X	
date de plantation															X	
date de récolte															X	
biomasse													X	X		X
3. Pesticide																
pureté analytique ou technique	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
description de la formulation (type, véhicule, adjuvants)															X	X
numéro de lot															X	X
concentration de l'ingrédient actif															X	X
bilan de matière*		X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
emplacement du traceur				X	X	X	X			X	X	X	X	X		
B. Application de pesticide																
quantité		X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X		
solvant (quantité et description)		X	X	X	X	X	X				X	X	X	X		
méthode d'application		X			X						X				X	X
type d'équipement															X	X
date d'application															X	X
heure															X	X
quantité et description du diluant															X	X
quantité et description des additifs															X	X
volume vaporisé par unité de surface															X	X
vitesse d'application															X	X
conditions météorologiques au moment de l'application (nuages, vent, température, humidité relative)															X	X

* Certains tests ne produisent pas de bilan de matière. Dans ce cas, il faut tenter d'établir une évaluation approximative de ce facteur.

C. Variables	Tension de vapeur	Volatilisation - milieu terrestre	Volatilisation - milieu aquatique	Hydrolyse	Photodégradation - milieu terrestre	Photodégradation - milieu aquatique	Photodégradation - air	Solubilité dans l'eau	K_{Oe}	Adsorption-désorption	Lessivage	Métabolisme - sol	Métabolisme - milieu aquatique-aérobie	Métabolisme - milieu aquatique-anaérobie	Dissipation - milieu terrestre	Dissipation - milieu aquatique
1. Contrôlées																
pH				X		X										
composition et concentration du tampon				X		X										
température	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
humidité relative		X	X													
contenu d'humidité		X			X						X	X				
lumière incidente					X	X	X									
date du prélèvement du sol, de l'eau et des sédiments		X			X					X	X	X	X	X		
situation géographique		X			X					X	X	X	X	X	X	X
conditions et durée de l'entreposage		X			X					X	X	X	X	X	X	X
manutention et préparation		X			X					X	X	X	X	X		
rapport liquide-solide										X			X	X		
masse, volume ou surface traité et échantillonné		X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
nombre de parcelles répétées	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
durée de l'expérience		X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X
temps d'équilibre	X							X	X	X						
conditions de la centrifugation								X	X	X						
2. Observées																
pH			X			X		X		X	X	X	X	X	X	X
activité microbienne				X		X						X	X			
oxygène dissous														X		X
potentiel d'oxydoréduction														X		X
antécédents d'utilisation de pesticides (sol)												X			X	
topographie															X	
turbidité													X	X		X
particules en suspension																X
température															X	X
précipitations															X	X
heures d'ensoleillement					X	X	X									X
profondeur approximative et fluctuation de la nappe d'eau															X	
écoulement de l'eau																X
humidité															X	
stabilité des résidus en entreposage															X	X
Description complète de la procédure d'échantillonnage et d'analyse**	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Description et interprétation précises des résultats des essais	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

c. DIAGRAMME DES TRAVAUX SUR LES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT EXIGES POUR L'HOMOLOGATION D'UN PESTICIDE



D. DONNÉES EXIGÉES POUR L'ÉVALUATION DU DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT*

Étude		Usage projeté: Milieu terrestre	Milieu aquatique	Cas particuliers
ESSAIS EN LABORATOIRE				
A. Propriétés physico-chimiques				
1. Tension de vapeur et volatilisation		+	+	+
2. Hydrolyse		+	+	+
3. Photodégradation				
- Milieu terrestre		+		
- Milieu aquatique		+	+	
- Air				+
4. Solubilité dans l'eau		+	+	+
5. Coefficient de partage dans l'octanol et l'eau		+	+	+
B. Mobilité				
1. Adsorption - désorption		+	+	
2. Lessivage		+		+
C. Métabolisme				
1. Sol	] Aérobie	+		
	] Anaérobie			+
2. Milieu aquatique	] Aérobie	+	+	+
	] Anaérobie	+	+	+
ÉTUDES SUR LE TERRAIN				
Dissipation et accumulation				
1. Milieu terrestre Petite parcelle/à grande échelle**		+		+
2. Milieu aquatique Petite/grande échelle**		+	+	+

*L'omission de toute étude "exigée" doit être justifiée scientifiquement.
**Les essais sur petite parcelle et à grande échelle doivent être menés au Canada. Se référer à la page 45 pour une explication.
***Se référer à la page 57 pour de plus amples détails.

6.2 ESSAIS EN LABORATOIRE

Dans les essais en laboratoire, toutes les applications de pesticide doivent se faire au moins en double (à moins d'indication contraire).

A. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DU COMPOSÉ D'ORIGINE ET DES PRINCIPAUX PRODUITS DE TRANSFORMATION

Des essais en laboratoire précis concernant les propriétés physico-chimiques d'un composé sont essentielles à la prévision du comportement de ce composé dans l'environnement. Tous les principaux produits de transformation (présents à un niveau supérieur à 10 % de la concentration initiale de pesticide tout au long de l'étude) doivent être identifiés. Les propriétés physico-chimiques et les vitesses de transformation des principaux produits de transformation doivent également être établies; cependant, ce facteur est déterminé cas par cas.

1. Tension de vapeur et volatilisation

Ces études ont pour objet de déterminer la prohabilité de dissipation du pesticide par volatilisation. La tension de vapeur d'une substance est la pression de vapeur saturante à l'équilibre thermodynamique des phases solide et liquide de cette substance. Il s'agit d'un moyen important de déterminer le potentiel de volatilisation d'un composé. Les pesticides volatiles peuvent se répandre largement dans l'environnement et constituent également une préoccupation particulière dans les endroits clos.

a) Il n'existe pas de procédure unique pour mesurer la tension de vapeur qui puisse s'appliquer à toutes les valeurs à couvrir. La méthode appropriée est choisie à partir de cinq méthodes recommandées et repose sur une évaluation de l'écart de la tension de vapeur où se situe le pesticide en question (3,6) :

1. Méthode de saturation de gaz (< 1 Pa)
2. Équilibre de tensions de vapeur (10^{-3} à 1 Pa)
3. Méthode statique (10 à 10^5 Pa)
4. Isoténiscope (10^2 à 10^5 Pa)
5. Méthode dynamique (10^3 à 10^5 Pa)

Pour déterminer la tension de vapeur de la plupart des pesticides, la méthode de saturation de gaz est recommandée pour les raisons suivantes :

- la gamme de tensions de vapeur qui peut être déterminée avec précision par cette méthode comprend la tension de vapeur de la plupart des pesticides;

- si le composé chimique se présente sous forme distincte il n'est pas nécessaire que la substance testée soit pure pourvu que la méthode de détection soit adaptée précisément au composé testé. Les impuretés dans le composé peuvent fausser les résultats, de la méthode statique, de l'analyse par isoténiscope et de la méthode d'équilibre de tensions de vapeur.

b) La tension de vapeur doit être déterminée à 20 °C ou à 25 °C (la température choisie devrait être utilisée dans tous les essais en laboratoire, à moins d'indication contraire). En général, les tensions de vapeur ne doivent pas être extrapolées au-delà des températures employées dans un essai donné. Dans la méthode dynamique, cependant, la tension de vapeur serait calculée en déterminant la variation de la température d'ébullition de l'échantillon en fonction de la réduction de pression. Cette détermination sera normalement effectuée à des températures de beaucoup supérieures à la température ambiante et pourrait nécessiter une extrapolation à 20 °C ou 25 °C. La méthode de l'équilibre des tensions de vapeur ainsi que les autres méthodes fondées sur la sur l'effusion nécessitent également des températures élevées et une extrapolation des conditions de l'expérience. De toute façon, les données ne doivent pas être extrapolées s'il se produit un changement d'état entre la température qui nous intéresse et la température où l'on mesure la tension de vapeur.

c) Lorsqu'un rapport de distribution faible (1) ou une constante de Henry élevée ($\geq 5 \times 10^{-7}$ atm m^3 mol^{-1}) laisse croire qu'un composé pourrait être volatile, un essai en laboratoire devrait être mené dans le but de déterminer la contribution possible de la volatilisation à la dissipation du pesticide sur le terrain. Les observations sur la volatilisation effectuées au cours des études sur le métabolisme ou la photodégradation (menées dans des systèmes à l'écoulement) pourraient satisfaire aux exigences relatives aux études sur la volatilisation. Lorsque la volatilisation s'avère une cause majeure de la dissipation des pesticides sur le terrain, des données précises obtenues en laboratoire démontrant la volatilisation (1, 2, 4, 5, 6) devraient être présentées. Un composé fortement volatile qui est également d'une toxicité moyenne à élevée devra être soumis à des essais supplémentaires en espace clos comme dans une serre, en particulier si l'usage projeté laisse penser que les utilisateurs pourraient en inhaler de fortes quantités.

Rapports

Les rapports doivent comprendre les renseignements suivants :

i) Tension de vapeur

1. Pureté analytique ou technique de l'ingrédient actif.
2. Température utilisée.
3. Nombre de parcelles répétées.
4. Temps d'équilibrage.
5. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.
6. Description et interprétation précises des résultats des essais. La tension de vapeur doit être en pascals (1 mm Hg = 1 torr = 133,32 Pa).

ii) Volatilisation

1. Classe de texture, granulométrie, pourcentage de carbone organique et humidité du sol.
2. Pureté analytique ou technique de l'ingrédient actif.
3. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.
4. Quantité de pesticide ajoutée et quantité et description du solvant.
5. Technique d'application.
6. Température de détermination.
7. Humidité relative.
8. Date de prélèvement du sol, emplacement du site de prélèvement, durée et conditions d'entreposage du sol, et manipulation et préparation du sol.
9. Poids, volume ou surface traité et échantillonné.
10. Nombre de parcelles répétées.
11. Durée de l'expérience.
12. pH observé de la solution mise à l'épreuve.
13. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.
14. Description et interprétation précises des résultats des essais.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Burkhard, N. et J.A. Guth, 1981. Rate of volatilization of pesticides from soil surfaces; Comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system. Pestic. Sci. 12 : 37-44.

2) Nash, R.G., 1983. Comparative volatilization and dissipation rates of several pesticides from soil. J. Agric. Food Chem. 31 : 210-217.

3) Groupe de chimie de l'OCDE, 1981. Courbe de tension de vapeur, directive n° 104 de l'OCDE sur les essais. Groupe d'experts de chimie physique. Mai 1981.

4) Sanders, P.F. et J.N. Seiber, 1983. A chamber for measuring volatilization of pesticides from model soil and water disposal systems. Chemosphere 12 : 999-1012.

5) Smith, J.H., D. MacKay, et C.W.K. Ng. 1983. Volatilization of pesticides from water. Res. Rev. 85 : 73-88.

6) Spencer, W.F. et M.M. Cliath, 1983. Measurement of pesticide vapour pressure. Res. Rev. 85 : 57-71.

(7) Spencer, W.F., W.J. Farmer et W.A. Jury, 1982. Review: Behaviour of organic chemicals at soil, air, water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. Environmental Toxicology and Chemistry 1 : 17-26.

D'autres renseignements sur les méthodes expérimentals ainsi que sur des ouvrages de référence pertinents figurent dans les documents suivants :

EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines.
Subdivision D. Product Chemistry.
EPA - 540/9-82-018
Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate
EPA - 540/9-82-021

2. Hydrolyse

La présente étude a pour objet de déterminer la vitesse de dégradation du pesticide par réaction hydrolytique et de déterminer l'identité des principaux produits de transformation. Il faut également établir la vitesse d'hydrolyse des principaux produits de transformation, mais cela est décidé en cas par cas. En principe, une solution diluée du produit chimique est maintenue à un pH et à une température constants pendant que les changements de concentration du produit initial ainsi que des principaux produits de transformation sont observés. Soulignons qu'en plus de l'hydrolyse, d'autres mécanismes de réaction possibles d'un composé dans l'eau, tels que l'élimination et l'isomérisation, sont traités dans la présente étude. L'information provenant des études d'hydrolyse est utile pour évaluer la persistance des résidus de pesticide dans l'environnement.

a) L'identification des principaux produits d'hydrolyse doit être effectuée à l'aide de traceurs. Les composés dont la concentration atteint plus de 10 % de la concentration initiale du pesticide à un moment quelconque de l'analyse devraient être identifiés. Les vitesses d'hydrolyse du composé initial et des principaux produits d'hydrolyse peuvent être déterminées à l'aide d'une technique d'analyse pertinente.

b) Les taux d'hydrolyse doivent être déterminés à une concentration de pesticide précise dans de l'eau distillée et additionnée d'un tampon dans des contenants scellés. L'hydrolyse devrait être mesurée à trois pH différents (acide, neutre, basique). La température devrait être de 20 °C ou de 25 °C (selon la température choisie comme norme pour les essais en laboratoire). En ce qui concenre la température, les extrapolations sont acceptables. Les tests doivent se produire dans l'obscurité pour éviter la phototransformation.

c) L'expérience doit être réalisée dans un milieu aseptique. Des échantillons doivent être prélevés à intervalles réguliers pour protéger le milieu de toute contamination pendant toute la période de test.

d) Les solutions doivent être fortement aqueuses, et si un cosolvent est utilisé, il doit être maintenu à une concentration inférieure à 1 % (dilution) de la concentration finale.

e) La concentration de tampon doit être relativement faible (environ 0,01 N), et les résultats seront analysés en tenant compte d'une éventuelle catalyse par le tampon.

f) Des échantillons doivent être prélevés au temps zéro et à au moins 5 intervalles afin de produire 6 mesures visant à déterminer la constante de vitesse. Au moins une observation doit être effectuée après la disparition de la moitié de la quantité du composé initial : si ce dernier prend du temps pour s'hydrolyser, l'observation finale peut être effectuée 30 jours après le début de l'essai.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Pureté analytique de l'ingrédient actif.
2. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.
3. Emplacement du traceur.
4. Quantité de pesticide ajoutée, et quantité et description du solvant.
5. Composition, concentration, pH et effet catalytique du tampon.
6. Température.
7. Volumes traités et échantillonnés.
8. Nombre de parcelles répétées.
9. Durée de l'expérience.
10. Résultats des vérifications de contamination.
11. Description exhaustive de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.
12. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Chapman, R.A., and C.M. Cole, 1982. Observations on the influence of water and soil pH on the persistence of insecticides. J. Environ. Sci. Health, B17 : 487-504.

2) Faust, S.D., and H.M. Gomaa, 1972. Chemical hydrolysis of some organic phosphorus and carbamate pesticides in aquatic environments. Environmental Letters 3 : 171-201.

D'autres renseignements sur les méthodes expérimentales et les ouvrages de référence figurent dans le document suivant :

EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines. Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate EPA - 540/9-82-021

3. Photodégradation

Des études sur la photodégradation doivent être menées pour évaluer l'importance de ce mode de dissipation d'un pesticide ou de ses principaux produits de transformation.

L'identification des principaux produits de photodégradation doit être effectuée à l'aide d'un pesticide additionné d'un traceur. Les vitesses de dégradation du pesticide peuvent être déterminées à l'aide d'une technique d'analyse appropriée; la vitesse de dégradation des principaux produits de transformation doit également être déterminée cas par cas.

Les études utilisant la lumière naturelle sont acceptables, pourvu que les paramètres soient bien définis et documentés. Si des sources de lumière artificielle sont employées, la lumière de longueurs d'ondes inférieures à celle du soleil à la surface de la terre (c'est-à-dire, moins de 290 nm) devrait être exclue par l'utilisation de filtres sélectifs ou de sources lumineuses qui n'émettent pas de lumière de ces longueurs d'ondes (1).

i) Sol

a) Des études sur la photodégradation dans le sol doivent être entreprises si le mode d'application du pesticide laisse croire que des résidus demeureront à la surface du sol. Ainsi, ces études ne sont pas nécessaires pour les composés incorporés dans le sol.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Classe de texture, granulométrie, pourcentage de carbone organique et humidité du sol.

2. Pureté analytique ou technique de l'ingrédient actif.

3. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.

4. Emplacement du traceur.

5. Quantité de pesitcide ajoutée, méthode d'application du pesticide, quantité et description du solvant.

6. Température de détermination.

7. Caractéristiques de la lumière incidente : durée, répartition des longueurs d'ondes, intensité et description de la source dans la cas de la lumière artificielle, ou, si la lumière naturelle est utilisée, nombre d'heures et intensité de l'ensoleillement, emplacement de l'essai et date de l'étude.

8. Date du prélèvement du sol, emplacement du site de prélèvement, durée et conditions d'entreposage du sol et manipulation et préparation du sol.

9. Poids ou surface traité et échantillonné.

10. Nombre de parcelles répétées.

11. Durée de l'expérience.

12. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.

13. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGE CONSULTÉS

1) Choudhry, G.G. et G.R. Barrie Webster, 1985. Protocol guideliens for investigations of photochemical fate of pesticides in water, air, and soils. Res. Rev. 96 : 79-136 (pour une description des sources de lumière artificielle disponibles).

2) Klehr, M., J. Iwan et J. Riemann, 1983. An experimental approach to the photolysis of pesticides absorbed on soil: Thidiazuron. Pestic. Sci. 14 : 359-366.

3) Nilles, G.P. et M.J. Zabik, 1975. Photochemistry of bioactive compounds. Multiphase photodegradation and mass spectral analysis of basagran. J. Agric. Food Chem. 23 : 410-415.

ii) Milieu aqueux

a) Des études de la photodégradation dans l'eau sont exigées pour tous les composés afin de déterminer la nature des produits formés et la vitesse de dégradation par photodégradation. Le spectre d'absorption des UV-VIS d'un pesticide (1,5) permet de déterminer les longueurs d'ondes de la lumière (se situant de 290 à 800 nm) où la photodégradation peut se produire. Le spectre d'absorption des UV-VIS devrait être fourni avec les essais de photodégradation dans l'eau (exigé en vertu de la partie 2, Chimie du produit). Étant donné que les solvants peuvent modifier l'absorption de la lumière par une molécule, les spectres d'absorption des UV-VIS seront le plus utiles lorsque mesurés dans de l'eau distillée, ou au moyen d'une très petite quantité de cosolvant photochimiquement inerte.

b) Au moins une concentration de pesticide doit être testée en utilisant de l'eau distillée et aseptisiée contenant un tampon à un pH qui minimise l'hydrolyse. L'étude devrait être effectuée à 20 °C ou à 25 °C, selon la température qui a été choisie pour les autres tests en laboratoire. Dans le cas des composés à faible solubilité, un cosolvant organique photochimiquement inerte (p. ex., l'acétonitrile) peut être utilisé à une concentration maximale de 1 % (dilution) au besoin.

c) Les échantilons témoins doivent être constitués d'eau aseptisée et distillée, contenant un tampon au même pH, et traités avec la même concentration de pesticide que les échantillons étudiés. Les échantillons témoins devraient être gardés dans l'obscurité, mais dans les mêmes conditions que les échantillons traités (par exemple, mêmes appareils, même température).

d) La stérilité des échantillons témoins et des solutions mises à l'essai doit être analysée périodiquement au cours de l'essai.

e) Des échantillons devraient être prélevés pour fins d'analyse à au moins 4 intervalles à partir du temps zéro afin de prendre au moins 5 mesures sur une période maximum de 30 jours. Il est suffisant de procéder à une observation après que la moitié de la substance d'essai s'est dégradée. Par conséquent, il n'est pss toujours nécessaire de procéder à un essai de 30 jours. Un produit de photodégradation présent au cours de l'étude à une concentration de plus 10 % de la concentration initiale doit être identifié.

f) L'utilisation de systèmes d'essai à écoulement est recommandée pour quantifier la formation de produits de photodégradation volatils.

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Pureté analytique ou technique de l'ingrédient actif.
2. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.
3. Emplacement du traceur.
4. Quantité de pesticide ajoutée, et quantité et description du solvant.
5. Composition et concentration du tampon.
6. Température de détermination.
7. Caractéristiques de la lumière incidente : durée, répartition des longueurs d'ondes, intensité et description de la source de lumière artificielle, ou, si on utilise de la lumière naturelle, nombre d'heures et intensité de l'ensoleillement, lieu et date de l'essai.
8. Volumes traités et échantillonnés.
9. Nombre de parcelles répétées.
10. Durée de l'expérience.
11. pH de la solution d'essai.
12. Résultats des tests de contamination.
13. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.
14. Description et interprétation précises des résultats des tests.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) EPA, 1979. Toxic substances control: Discussion of permanufacture testing policy and technical issues; request for comment. 44 FR 16267-8.

2) Lemaire, J., I. Campbell, H. Hulpke, J.A. Guth, W. Merz, J. Philp et C. von Waldow, 1982. An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment. Chemosphere 11 : 119-164.

3) Miller, G.C. et R.G. Zepp, 1983. Extrapolating photolysis rates from the laboratory to the environment. Res. Rev. 85 : 89-110.

4) Nakagawa, M., and D.G. Crosby, 1974. Photodecomposition of nitrofen. J. Agri. Food Chem. 22 : 849-853.

5) Groupe de chimie de l'OCDE, 1981. Spectre d'absorption des UV-VIS. Directives n° 101 de l'OCDE sur les essais. Groupe d'experts de chimie physique. Mai 1981.

6) Wong, A.S. et D.G. Crosby, 1981. Photodecomposition of pentachlorophenol in water. J. Agric. Food Chem. 29 : 125-130.

D'autres renseignements sur des méthodes expérimentales et ouvrages de référence pertinents figurent dans le document suivant :

EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines.
Subdivision N. Chemistry: Environmental Fate
EPA - 540/9-82-021

(iii) Air

a) Une étude sur la photodégradation en phase vapeur pour déterminer la nature des produits et les vitesses de dégradation de pesticides fortement volatils doit être réalisée au cas par cas.

b) Le pesticide doit être étudié à une concentration donnée à 30± 2 °C.

c) Des échantillons témoins seront formés avec de l'air traité par le pesticide non marqué à la même concentration que les échantillons d'essai, et maintenus dans l'obscurité, mais dans les mêmes conditions que les échantillons d'essai (p. ex., même matériel, même température).

d) Des échantillons devraient être prélevés pour fins d'analyse à au moins 4 intervalles à partir du temps zéro afin de fournir au moins 5 mesures sur une période maximale de 30 jours. Il est suffisant de procéder à une observation après que la moitié de la substance à l'essai s'est dégradée. Par conséquent, la période d'essai peut prendre moins que 30 jours. Un produit de photodégradation présent à tout moment au cours de l'étude à une concentration d'au moins 10 % de la concentration initiale doit être identifié.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Pureté analytique ou technique de l'ingrédient actif.

2. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.

3. Emplacement du traceur.

4. Quantité de pesticide ajoutée et quantité et description du solvant.

5. Température de détermination.

6. Caractéristique de la lumière incidente : durée, répartition des longueurs d'ondes, intensité et description de la source de lumière artificielle, ou, si on utilise la lumière naturelle, nombre d'heures et intensité de l'ensoleillement, lieu et dates de l'essai.

7. Volume traité et échantillonné.

8. Nombre de parcelles répétées.

9. Durée de l'expérience.

10. Description exhaustive de la méthode d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.

11. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Crosby, D.G., et K.W. Moilanen, 1974. Vapour-phase phtodecomposition of aldrin and dieldrin. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2 : 62-74.

2) Woodrow, J.E., D.G. Crosby, T. Mast, K.W. Moilanen, et J.N. Seiber, 1978. Rates of transformation of trifluralin and parathion vapours in air. J. Agric. Food Chem. 26 : 1312-1316.

3) Woodrow, J.E., D.G. Crosby, et J.N. Seiber, 1983. Vapour-phase photochemistry of pesticides. Res. Rev. 85 : 111-125.

iv) Solubilité dans l'eau

La solubilité d'un pesticide dans l'eau constitue sa concentration à l'équilibre dans une solution saturée à une température donnée. Cette propriété est utile pour déterminer le partage, la mobilité et le devenir du pesticide dans l'environnement.

a) Les composés doivent être le plus purs possible étant donné que certaines impuretés (c'est-à-dire les solvants présents dans les formulations techniques) peuvent nuire considérablement à la solubilité du pesticide.

b) La solubilité du pesticide doit être déterminée à une température de 20 °C ou de 25 °C (selon la température choisie pour les autres essais en laboratoire). Les valeurs de solubilité ne doivent pas être extrapolées à partir d'autres températures (3). La température doit être contrôlée pendant toute la durée de l'essai.

c) La méthode d'élution de la colonne de sol peut être utilisée pour déterminer la solubilité des composants lorsque celle-ci est inférieurs à 10^{-2} par L^{-1} (8). La méthode de la fiole devrait être utilisée pour les composés dont la solubilité est supérieure à 10^{-2}. L^{-1} (8). Les commentaires suivants s'appliquent à la méthode de la fiole:

i) La centrifugation est la technique la plus couramment employée pour séparer l'excès de soluté de la solution saturée. A cette fin, une force centrifuge appropriée est nécessaire (p. ex., 3 heures à 17 000 - 20 000 tr/min, à 35 000 g). Il faut enlever avec précaution les échantillons des tubes à centrifugation, car le pesticide peut flotter à la surface du milieu. À aucune étape de l'analyse, le produit ne doit entrer en contact avec du plastique ou de téflon. Il est préférable d'utiliser de l'acier inoxydable et du verre Pyrex.

ii) Équilibrage. Des échantillons doivent être prélevés périodiquement jusqu'à ce que deux échantillons successifs donnent le même résultat (compte tenu de l'erreur expérimentale). La durée de l'intervalle entre deux prélèvements repose sur le composé ainsi que sur la quantité de soluté en excès dans le mélange, la température et la méthode d'équilibrage (p. ex., l'intensité de l'agitation.

iii) Préparation de l'échantillon. Lorsque la solutilité du pesticide est supérieure à environ 0,1 ug mL^{-1}, la préparation de l'échantillon s'effectue directement en versant le soluté dans un contenant en verre (avec bouchon vissé recouvert d'une feuille d'étain) et en ajoutant une quantité appropriée d'eau distillée. Pour de plus basses solubilités, vu la très faible concentration du soluté, la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint se trouve réduite. Dans ce cas particulier, le soluté doit être dissous dans un petit volume de solvant organique (p. ex., l'acétone ou l'hexone) et étalé sur la surface en verre du récipient d'équilibrage. Le surplus de solvant s'évapore lentement pendant que le récipient tourne. Le solvant organique doit être complètement enlevé avant que l'eau distillée ne soit ajoutée.

d) La solubilité d'un pesticide dans l'eau peut reposer sur le pH si le composé s'ionise en solution aqueuse. Dans ce cas, il peut se révéler nécessaire de déterminer la solubilité à plusieurs pH.

Rapports

Les rapport devnaient comprendre les renseignements suivants :

1. Pureté analytique de l'ingrédient actif.

2. Température de détermination.

3. Nombre de parcelles répétées.

4. Temps d'équilibrage et conditions de centrifugation.

5. pH de la solution d'essai.

6. Description exhaustive de la méthode d'échantillonnage et d'analyse.

7. Description et interprétation précises des résultats de l'essai. La solubilité dans l'eau devrait être exprimée en ug mL^{-1} ou en ug L^{-1} et par moles L^{-1}.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Anon, 1981. Second expert consultation on environmental criteria for registration of pesticides. FAO (ONU) Rome 1981. 60 p.

2) Bowman, B.T., et W.W. Sans, 1979. The aqueous solubility of twenty-seven insecticides and related compounds. J. Environ. Sci Health B14 : 625-634.

3) Bowman, B.T., et W.W. Sans, 1985. Effect of temperature on the water solubility of insecticides. J. Environ. Sci Health B20 : 625-631.

4) Furer, R., et M. Geiger, 1977. A simple method of determining the aqueous solubility of organic substances. Pestic. Sci. 8 : 337-344.

5) Haque, R. et D. Schmedding, 1975. A method of measuring water solubility of hyperphobic chemicals: Solubility of five polychlorinated hiphenyls. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 14 : 13-18.

6) Karickhoff, S.W., et D. S. Brown, 1979. Determination of octonal/water distribution coefficients, water solubilities, and sediment/water partition coefficients for hydrophobic organic pollutants. EPA Research Reporting Series. EPA-600/4-79-C32.

7) May, W.E., 1980. The Solubility Behavior of Polycycclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Systems. pp. 143-192 in Petroleum inthe Marine Environment. Petrakis, L., and F.T. Weis (éd.). Advances in Chemistry Series 185, ACS.

8) Groupe de chimie de l'OCDE, 1981. Solubilité dans l'eau (Méthode d'élution de la colonne de sol - méthode de la fiole), Directive n° 105 de l'OCDE sur les essais. Groupe d'experts en chimie - physique. Mai 1981.

9) Yalkowsky, S.H., S.C. Valvani, et D. Mackay, 1983. Estimation of the aqueous solubility of some aromatic compounds. Res. Rev. 85 : 43-55.

v) Coefficient de partage dans l'octanol et l'eau (K_{oe})

Le coefficient de partage dans l'octanol et l'eau constitue le rapport de la concentration d'une pesticide dans l'octanol à la concentration de ce même pesticide dans l'eau à l'équilibre dans une solution diluée. Le K_{oe} d'une pesticide reflète la probabilité de transfert du pesticide d'un milieu environnemental aux organismes ainsi que le potentiel d'accumulation. On peut avoir recours aux traceurs pour déterminer le K_{oe}. Il est préférable, cependant, d'utiliser des composés qui ne sont pas radio-isotopiques en raison de problèmes relatifs aux impuretés et aux produits de transformation.

a) Pureté du réactif. Il faut que le soluté et les solvants soient de la plus grande pureté possible. Avant l'utilisation, l'eau désionisée devrait être distillée avec du $KMnO_4$ afin d'éliminer les impuretés organiques. L'octanol de qualité pesticide est acceptable; cependant, l'octanol de qualité réactive doit être purifié une fois avec du NaOH à 0,1 N puis deux fois à l'eau distillée, et distillé à son tour.

b) Si on utilise un pesticide contenant un traceur pour déterminer le K_{oe}, il faut présenter d'autres moyens de vérifier l'identité de la substance radio-isotopique en solution (par exemple, analyse OGL ou HPLC. La présence de l'isotope ne constitue pas une vérification de la présence du pesticide, car il pourrait tout aussi bien s'agir d'un fragment hydrolytique. Des données sur la stabilité recueillies lors de l'étude d'hydrolyse peuvent être présentées pour répondre à cette exigence.

c) Préparation de l'échantillon. Chaque solvant purifié (octanol, eau) doit être saturé de l'autre solvant. On y parvient le plus facilement en utilisant une ampoule à décanter de 2 litres qui sert alors de réservoir des solvants. On laisse les échantillons atteindre l'équilibre dans des ampoules à décanter de 60 ml de façon que la phase aqueuse puisse être enlevée dès que l'équilibre est atteint. Les volumes relatifs des deux solvants n'ont théoriquement pas d'importance, mais en pratique, si le composé est plutôt soluble dans l'eau (faible valeur de K_{oe}), le rapport des volumes devient important, particulièrement si on utilise l'analyse OGL (1). Si on prévoit que le K_{oe} sera faible, le volume d'octanol par rapport au volume d'eau devrait être augmenté.

d) Partage des phases. Les échantillons présents dans les ampoules à décanter de 60 ml devraient être agités avec précaution pour éviter la formation d'émulsions et laissés au repos pendant plusieurs heures avant de retirer la phase aqueuse. Trois extractions en triple devraient normalement suffire pour produire un bon K_{oe}. Cependant, s'il existe une différence appréciable entre les K_{oe} obtenus pour les deuxième et troisième extractions, ce qui pourrait être causé par des impuretés, le processus d'extraction doit être pousuivi jusqu'à ce que les K_{oe} soient constants (en tenant compte de l'erreur expérimentale).

e) Centrifugation. On recommande de centrifuger la phase aqueuse pendant AU MOINS une demi-heure à une force suffisante (par example, 34 000 g) pour assurer une séparation complète des deux phases, et d'utiliser pour cela des tubes à centrifugation en acier inoxydable. Il faut absolument éviter que de petites gouttes d'octanol se forment autour de l'interface air-eau en pipettant l'échantillon d'eau pour l'analyse.

f) Pour obtenir des valeurs précises de K_{oe}, la concentration du soluté ne doit pas s'approcher de la limite de solubilité dans l'une ou l'autre des phases. Des concentrations initiales de soluté de 2000 ug mL^{-1} ou moins dans la phas octanol donnent des résultats satisfaisants.

g) Par convention,

$$K_{oe} = \frac{\text{(soluté) octanol}}{\text{(soluté) eau}}$$

et est, par conséquent, indépendante des volumes relatifs des deux phases. Il est important de déterminer la concentration du soluté dans les deux phases et non de la déterminer pour une seule et de déduire l'autre par différence avec la concentration initiale. Puisque l'ont ne peut analyser la concentration de soluté dans la phase octanol qu'après la dernière extraction, le calcul des K_{oe} devrait être effectué à l'aide de cette dernière concentration de soluté dans l'octanol pour ensuite calculer à partir de celle-ci les valeurs correspondant aux extractions précédentes.

h) Bien que la température ne modifie pas considérablement la détermination des K_{oe}, il est recommandé de la contrôler à $\pm$ 1 °C. La température de l'essai devrait être de 20 °C ou de 25 °C selon la température choisie pour les essais en laboratoire.

i) Une méthode de HPLC a récemment été mise au point pour déterminer des valeurs de K_{oe} à partir de la durée de rétention (9,12). Bien que cette méthode ait l'avantage d'être rapide et reproductible, sa précision repose en grande partie sur l'erreur que comporte la détermination directe des valeurs de référence de K_{oe}. En raison de cette limite, la HPLC n'est pas recommandée pour déterminer des valeurs primaires de K_{oe}. Par contre, elle peut certainement servir à l'estimation des valeurs là où des problèmes analytiques se posent (p. ex., la méthode d'extraction).

j) Les méthodes sur colonne pour la production de valeurs primaires de K_{oe} ont été décrites (13, 14), mais ne sont pas encore couramment utilisées.

k) Le document de référence 5 traite d'une procédure spéciale visant à déterminer le K_{oe} des pesticides qui s'ionisent ou qui présentent un comportement d'association ou de dissociation en solution.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Pureté analytique de l'ingrédient actif.
2. Température de détermination.
3. Nombre de parcelles répétées.
4. Conditions de centrifugation et temps d'équilibrage.

5. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.

6. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Bowman, B.T. et W.W. Sans, 1983. Determination of octonal-water partitioning coefficients (K_{OW}) of 61 organophosphorus and carbamate insecticides and their relationship to respective water solubility (S) values. J. Environ. Sci. Health, B18 : 667-683.

2) Chiou, C.T., 1981. Partition coefficient and water solubility in environmental chemistry. Hazard Assessment of Chemicals: Current Developments. Vol. 1 : 117-153. Academic Press, Inc.

3) Chiou, C.T., V.H. Freed, D.W. Schmedding, et R.L. Kohnert, 1977. Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 11 : 475-478.

4) Chiou C.T., et D.W. Schmedding, 1982. Partitioning of organic compounds in octanol-water systems. Environ. Sci. Technol. 16 : 4-10.

5) EPA, 1983. Partition coefficient (n-octanol/water). CG-1400. Chemical Fate Test Guidelines. EPA-560/6-83-003.

6) Karickhoff, S.W., et D.S. Brown, 1979. Determination of octanol/water distribution coefficients, water solubilities, and sediment/water partition coefficients for hydrophobic organic pollutants. EPA-600/4-79-032. 17 p.

7) Karickhoff, S.W., D.S. Brown, et T.A. Scott, 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13 : 241-248.

8) Leo, A., C. Hansch, et D. Elins, 1971. Partition coefficients and their uses. Chem. Rev. 71 : 525-616.

9) McDuffie, B., 1981. Estimation of octanol/water partition coefficients for organic pollutants using reverse-phase HPLC. Chemosphere 10 : 73-83.

10) Groupe de chimie de l'OCDE, 1981. Coefficient de partage dans l'octanol et l'eau. Directive n° 107 de l'OCDE sur les essais. Groupe d'experts en chimie - physique. Mai 1981.

11) Swann, R.L., D.A. Laskowski, P.J. McCall, K. Vander Kuy, et H.J. Dishburger, 1983. A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio, and water solubility. Res. Rev. 85 : 17-28.

12) Veith, G.D., N.M. Austin et R.T. Morris, 1979. A rapid method of estimating log P for organic chemicals. Water Res. 13 : 43-47.

13) Wasik, S.P., M.M. Miller, Y.B. Tewari, W.E. May, W.J. Sonnefeld, H. DeVoe et W.H. Zoller, 1983. Determination of vapour pressure, aqueous solubility, and octanol/water partition coefficient of hydrophobic substances by coupled generator column/liquid chromatographic methods. Res. Rev. 85 : 29-42.

14) Woodburn, K.B., W.J. Doucette, et A.W. Andren, 1984. Generator column determination of octanol/water partition coefficients for selected polychlorinated biphenyl congeners. Environ. Sci. Technol. 18 : 457-459.

B. MOBILITÉ

Les études sur la mobilité fournissent des renseignments sur la capacité des pesticides d'usage terrestre et de leurs principaux produits de transformation de se répandre dans les sols et la capacité de ces pesticides de contaminer l'environnement aquatique en s'écoulant dans les eaux souterraines, en se délaçant par ruissellement ou grâce à l'érosion. Ces renseignement sont nécessaires pour concevoir les études sur le terrain en milieu terrestre (c'est-à-dire, pour choisir la profondeur où les échantillons de sol seront prélevés) et pour déterminer la nécessité d'études sur le terrain en milieu aquatique avec des pesticides à usage terrestre. Les propriétés d'adsorption et de désorption des pesticides utilisés en milieu aquatique et de leurs principaux produits de transformation seront prises en compte dans la conception des études sur le terrain en milieu aquatique.

La mobilité des pesticides conçus pour l'emploi sur le sol ou pour le traitement de l'eau devra être évaluée par des essais d'adsorption et de désorption. Le protocole des mesures d'adsorption et de désorption présenté à la section B.1 souligne les points importants qui ne devraient pas être négligés lors de l'élaboration de ce type de données.

En outre, le potentiel de lessivage des pesticides (et de leurs principaux produits de transformation) destinés à l'emploi sur le sol devrait être évalué par UN des essais de lessivage décrits au paragraphe B.2. En ce qui concerne les pesticides destinés à l'emploi domestique extérieur, en serre, ou pour le traitement de l'eau, il n'est pas nécessaire d'évaluer la mobilité par les méthodes décrites au paragraphe B.2.

1. Mesure de l'adsorption et de la désorption

a) Adsorbants

i) Type. Des données sur l'adsorption et la désorption doivent être obtenues en utilisant au moins deux et de préférence trois sols ou plus REPRÉSENTATIFS des principales régions où le pesticide sera utilisé au Canada. Il faut démontrer que les sols non canadiens sont représentatifs des sols des principales régions d'utilisation au Canada en ce qui concerne la granulométrie (pourcentage de sable, de silt et d'argile), pourcentage de carbone organique, pH, capacité d'échange cationique et type d'argile. On suggère que les sols choisis pour ces essais soient les mêmes que ceux qui ont été utilisés lors des essais de métabolisme. Un sol sableux, un limon ou un limon sableux et un sol argileux ou un limon argileux seraient trois types de sols caractéristiques. Un sol organique devrait également être employé en fonction de l'utilisation prévue du pesticide. Si un pesticide est destiné à être employé pour le traitement de l'eau, les données d'un sédiment aquatique représentatif devraient être obtenues.

ii) Préparation. Les sols doivent être maintenus à leur niveau d'humidité naturelle. Pour former un substrat relativement homogène, les sols sont tamisés à travers un tamis de $\leq$ 4 mm. Il faut éviter autant que possible de sécher les sols, mais cela peut se révéler nécessaire pour le tamisage. Dans ce cas, les sols peuvent être partiellement séchés à l'air jusqu'à ce que le niveau d'humidité voulu soit atteint.

b) Établissement des isothermes (méthode discontinue).

i) Des solutions de pesticide d'au moins 4 concentrations différentes (préparées par dilution d'un pesticide pur de qualité analytique dans une solution de $CaCl_2$ de 0,01 N) doivent être ajoutées à divers types de sols et le tout est agité ou remué, dans l'obscurité pendant une durée

précise (12 à 18 heures suffisent habituellement) pour atteindre l'équilibre. Chaque concentration doit être utilisée trois fois. Une fois l'équilibre atteint, la boue aqueuse sol-pesticide doit être centrifugée dans des tubes en acier inoxydable auxquels une force cetrifuge suffisante sera imprimée pendant le temps nécessaire pour permettre une séparation (il faudra peut-être que la centrifugation dure plus longtemps si le sol renferme des argiles très fines, bien dispersées).

ii) Des études sur la désorption sont menées à l'aide de tubes à centrifugation scellés (p. ex., en verre Corex avec bouchon vissé recouvert d'une feuille d'étain) pour que la centrifugation et l'équilibrage se fassent avec le même récipient. Après l'étape d'adsorption décrite précédemment, un volume précis de la solution surnageante doit être prélevé pour fins d'analyse et remplacé par un volume égal de solution de $CaCl_2$ à 0,01 N pour entreprendre la première étape de la désorption. L'échantillon est agité et centrifugé pour achever le premier cycle. Au moins deux autres cycles de désorption doivent être réalisés pour obtenir l'isotherme de désorption. Une seule concentration de départ devrait suffire à l'étude de la désorption.

La présentation de données sur la désorption en un seul point n'est pas acceptable lorsque les cycles de désorption unique sont produits par différents systèmes d'adsorption (différentes concentrations à l'équilibre) et que les points résultants forment un isotherme lorsqu'ils sont joints. Les pentes d'isotherme obtenues avec cette méthode sont plus grandes que les isothermes d'adsorption respectifs, ce qui est en fait impossible. Un isotherme de désorption ne peut avoir QU'UN SEUL point d'adsorption comme point initial.

Des études récentes ont démontré que l'hystérésis, ou les effets d'irréversibilité des éudes de désorption, est en partie attribuable aux méthodes utilisées. La méthode de "désorption consécutive" telle que décrite plus haut a tendance à produire plus d'hystérésis que la méthode par "dilution", où plusieurs systèmes d'adsorption identiques sont dilués différemment. Avec cette méthode, il est important d'utiliser le même point adsorbant et la même concentration initiale de pesticides pour tous les échantillons.

c) Calcul des paramètres d'adsorption - désorption. La plupart des courbes d'adsorption des pesticides par les sols suivent l'équation empirique de Freundlich, $S = K C^n$, où:

S = masse de l'adsorption/unité de masse de l'adsorbant
C = concentration à l'équilibre
K, N = constantes

La "constante" K a longtemps été employée comme mesure de l'adsorption relative mais malheureusement, elle n'est pas réellement constante et s'exprime en fait selon un ensemble complexe d'unités. Si S est exprimé en ug g^{-1} de sol et C en ug mL^{-1} de solution, les unités de K deviennent donc des ug^{1-n} g^{-1} mL^{n}. Les divers indices d'adsorption des pesticides étant donc d'ordres de grandeur très différents, K s'exprime en unités très diverses QUI NE SONT PAS COMPARABLES ET NE PEUVENT ÊTRE DIRECTEMENT TRANSFORMÉES.

Par conséquent, il n'existe qu'une méthode universelle d'exprimer les données d'adsorption de Freundlich, soit d'écrire l'équation de Freundlich comme suit :

$$S = K_{mf}\ ZN$$

où : S = moles g^{-1} d'adsorbant (séché au four)
Z = fraction molaire du pesticide en solution (pour les solutions diluées, moles de pesticide/moles d'eau)
K_{mf}, N = constantes de régression

La plupart des données d'adsorption se situent dans l'écart de fraction molaire de 10^{-6} à 10^{-9}. Les données d'adsorption donnent habituellement un isotherme courbé qui, à des fins de comparaison statistique, doit être rendu linéaire à l'aide de logarithmes.

$\log S = N \log Z + \log K_{mf}$.
N = pente; $\log K_{mf}$ est l'intersection à $\log Z = 0$
(pesticide pur en solution)

Au lieu d'évaluer l'adsorption relative à log C = 0, où K a été dérivé, une verticale est tracée à une valeur appropriée de log Z dans la gamme de données de l'isotherme. Si cette verticale est tracée à une fraction molaire de 10^{-7}, alors log Z = -7,0 et $\log S_{-7} = N\ (-7,0) + \log K_{mf}$, ou plus généralement : $\log S_Y = N\ (Y) + \log K_{mf}$, lorsque log Z = Y.

L'analyse par régression fournira des valeurs numériques pour N et $\log K_{mf}$ et par conséquent, la valeur de $\log S_Y$ pourra être calculée. L'antilogarithme, ou S_Y, est alors utilisé comme l'ancien "K" sauf qu'il s'agit maintenant d'une constante universelle dont les unités sont des moles g^{-1}, qui peut être utilisée pour comparer les pesticides. La valeur de S_Y peut être déterminée n'importe où, À L'INTÉRIEUR de la gamme de données. L'adsorption relative repose sur le point de comparaison des isothermes d'adsorption non linéaire avec des valeurs différentes de N.

Les données réelles de l'isotherme peuvent encore être exprimées en ug g^{-1} et un ug mL-1 si on le désire, mais elles doivent aussi être exprimées en moles g^{-1} et un fraction molaire. Toutes les quantités de sols doivent être exprimées à sec (séchage au four à 105 °C). Les valeurs relatives d'adsorption doivent être exprimées en utilisant S_Y. Pour plus de renseignements, consultez les ouvrages 1, 2 et 4.

d) Des rapports solides-liquides de 1/1 à 1/200 sont acceptables. Pour la meilleure précision possible, il est important de régler la concentration de l'adsorption de façon que 20 à 80 % du soluté soit adsorbé. Avec des sols trés adsorbants, utiliser un plus faible rapport solide-liquide.

e) Il faut tenir compte de la décomposition ou de la volatilisation du pesticide. Ces deux phéomènes donnent lieu à de valeurs d'adsorption anormalement élevées. Il faut obtenir certaines informations sur la stabilité hydrolitique du pesticide dans l'eau avant de recueillir les données d'adsorption et particulièrement de désorption, car les études sur la désorption peuvent nécessiter plusieurs jours. HABITUELLEMENT, la stabilité du pesticide n'est pas pus faible dans une boue de sol que dans de l'eau distillée pendant la courte durée d'une étude sur l'adsorption.

f) Si des pesticides contenant un traceur sont utilisés dans l'étude de l'adsorption, il faut présenter d'autres moyens de vérifier la nature de la substance marquée en solution (par exemple, analyse par OGL ou HPLC). La présence du traceur dans le sol n'est pas une preuve da la présence du pesticide, car il pourrait aussi se retrouver sur un fragment hydrolitique restant. Les données de stabilité provenant d'autres essais sur le sol et l'eau peuvent remplacer cette exigence.

g) Certains auteurs supposent que le processus d'adsorption est linéaire en ce qui concerne la concentration de la solution, ce qui, par conséquent, simplifie l'équation de Freundlich, qui devient :

$S = KC$, où $N = 1$

Cette équation linéaire peut être acceptable à des concentrations de pesticides faibles, mais peuvent se retrouver dans l'environnement.

h) Il existe des méthodes continues pour déterminer le paramètre d'adsorption et de désorption dans des mélanges sol-eau (6), mais ces méthodes sont plus compliquées que les méthodes discontinues (6).

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignments suivants :

1. Classe de texture, granulométrie, pourcentage de carbone organique, capacité d'échange cationique et humidité du sol.

2. Pureté analytique de l'ingrédient actif.

3. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.

4. Emplacement du traceur.

5. Température de détermination.

6. Date de prélèvement du sol, lieu de prélèvement, temps et conditions d'entreposage du sol, et manutention et préparation du sol.

7. Rapport liquide-solide.

8. Nombre de parcelles répétées.

9. Durée de l'expérience.

10. Conditions de centrifugation.

11. pH du mélange sol-eau initial.

12. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.

13. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Bowman, B.T., 1981. Anomalies in the log Freundlich equation resulting in deviations in adsorption K values of pesticides and other organic compounds when the system of units is changed. J. Environ. Sci. Health B16: 113-123.

2) Bowman, B.T., 1982. Conversion of Freundlich adsorption K values to the mole fraction format and the use of S_y values to express relative adsorption of pesticides. Soil Sci. Soc. Amer. J. 46: 740-743.

3) Bowman, B.T., et W.W. Sans, 1982a. Influence of methods of pesticide application on subsequent desorption from soils. J. Agric. Food Chem. 30: 147-150.

4) Bowman, B.T., et W.W. Sans., 1982b. Adsorption, desorption, soil mobility, aqueous persistence and octanol-water partitioning coefficients of terbufos, terbufos sulfoxide and terbufos sulfone. J. Environ. Sci. Health B17: 447-462.

5) Peck. D.E., D.L., Corwin, et W.J. Farmer, 1980. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. J. Environ. Qual. 9: 101-106.

6) Rao, P.S.C., et J.M. Davidson, 1980. Estimation of pesticide retention and transormation parameters required in nonpoint models. p. 23-67 in Environmental Impact on Nonpoint Source Pollution. Overcash, M.R. et J.M. Davidson (éd), Ann Arbor Sci. Publishers.

2. Lessivage

Les pesticides ayant une solubilité dans l'eau inférieure à O,5 ug mL^{-1} sont relativement immobiles dans les sols minéraux (2) et les pesticides dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 50 ug mL^{-1} sont relativement immobiles dans les sols organiques (sols dont la teneur en carbone organique dépasse 17 %). Par conséquent, il ne serait pas nécessaire de déterminer leur mobilité dans les conditions éconcées précédemment À MOINS que les études sur l'adsorption et la désorption ne montrent qu'ils ont un degré d'absorption particulièrement faible en regad de leur solubilité dans l'eau.

Le potentiel de lessivage d'un pesticide ainsi que de ses principaux produits de transformation devrait être évalué avec l'aide D'UNE SEULE des procédures suivantes. Chacune a ses avantages et ses inconvénients, et leur applicabilité dépend de la situation.

Au lieu d'évaluer le potentiel de lessivage de chaque principal produit de transformation, des colonnes de sol peuvent être traitées avec du sol ou des extraits de sol "vieillis" et, de la même façon, des plaques de couches minces peuvent être traitées avec des extraits de ces sols (4). Les sols vieillis sont produits en incubant le produit chimique initial dans le sol pendant 30 jours ou une demi-vie, selon la période la plus courte. Le type de sol et les conditions de l'incubation devraient être les mêmes que lors des essais de métabolisme.

a) Chromatographie sur couche mince. Les pesticides étudiés sont chromatographiés sur des plaques de couche mince en utilisant comme adsorbant les mêmes sols représentatifs et caractérises que ceux qui ont été employés dans les essais d'adsorption et de désorption. Cette méthode représente un moyen rapide et d'évaluer la mobilité relative exprimée par des valeurs de R_f.

Il est recommandé de tamiser à sec pour obtenir une granulométrie inférieure à 500 um afin de produire une surface uniforme sur la plaque. L'utilisation de sols comportant de plus grandes particules pourrait entraîner une sous-estimation de la mobilité du pesticide.

Cette méthode comporte deux grands inconvénients possibles :

i) La CCM donne de meilleurs résultats et se fait plus rapidement lorsqu'on utilise des composés marqués, qui peuvent être facilement observés sur des autoradiogrammes. Cependant, si on utilise une substance non marquée, la plaque de CCM doit être sectionnée et chaque segment soigneusement gratté, extrait et analysé par d'autres moyens (OGL, HPLC).

ii) Compatabilité de la texture du sol. La CCM ne semble pas convenir aux sols organiques, particulièrement en raison des caractéristiques hydrofuges de ces sols, et en partie en raison d'un éventuelle fixation de ces sols aux plaques de CCM. Des sols organiques ne seraient utilisés que pour la détermination de la mobilité de composés très solubles (50 ug mL^{-1}).

b) Élution de la colonne de sol. Il est suggéré de procéder à l'élution du pesticide dans une colonne de 30 cm de sol avec un volume d'eau distillée correspondant au produit de 20 po. (50,8 cm) par la section droite de la colonne. La distribution du pesticide et des principaux produits de transformation est déterminée en coupant la colonne de sol éluée en segments de 6 cm et en analysant ces segments.

La technique de la colonne de sol est pratiquée uniquement avec les sols de texture moyenne et grossière dont le degré de perméabilité durant le processus d'élution est raisonnable. La technique de cylindre de sol (3,7) permet d'éviter bon nombre de difficultés de perméabilité associées aux techniques où la colonne de sol est plus longue pour l'étude de sols à texture fine. Les sols utilisés pour les études de lessivage par la technique de colonne ou de cylindre devraient être les mêmes que ceux qui ont été utilisées lors des essais d'adsorption et de désorption.

c) Chromatographie du sol en couches épaisses combinée à un bioessai (1,5). Cette méthode peut se révéler utile à des fins de présélection, mais ne devrait pas être la seule étude de lessivage présentée pour l'homologation.

REMARQUES PARTICULIÈRES :

1) Il faut effectuer un bilan de matière (masse) pendant les études de lessivage en colonne et en cylindre de sol. Si l'on n'en tient pas compte, les pertes par volatilité et dégradation peuvent donner lieu à d'importantes erreurs de calcul de la mobilité de certains composés.

2) Toutes les concentrations et les masses doivent être obtenues par les sols séchés au four (105 °C).

3) Les essais doivent être effectués à la vitesse proposée d'application sur le terrain la plus élevée. En outre, une vitesse d'application plus élevée peut être utilisée afin de tenir compte d'utilisations non étudiées au moment de la présentation initiale à des fins d'homologation.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Texture ou densité apparente, granulométrie, pourcentage de carbone organique, capacité d'échange cationique et contenu d'humidité du sol.
2. Pureté analytique de l'ingrédient actif.
3. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.
4. Emplacement du traceur.
5. Quantité de pesticide ajoutée, quantité et description de la méthode d'application du solvant.
6. Température de détermination.
7. Date de prélèvement du sol, lieu de prélèvement, durée et conditions d'entreposage du sol, et manutention et préparation du sol.
8. Poids, volume et superficie traités. Volume des fractions éluées.
9. Nombre de parcelles répétées.
10. Durée de l'expérience, temps d'équilibrage.
11. pH du sol.
12. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse y compris une description des méthodes utilisées pour produire du sol vieilli.
13. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.
14. Pour les études de colonnes (ou de cylindres) de sol, la densité apparente du sol dans la colonne (ou le cylindre).

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Angemar, Y., M. Rebhun, et M. Horowitz, 1984. Adsorption, phytotoxicity and leaching in bromacil in some Israeli soils. J. Environ. Qual. 13 : 321-326.

2) Armstrong, G.T., R.H. Brink, A. Leifer et J. Dragun, 1980. Support document, test data development standards, physical/chemical and persistence characteristics : density/relative density, melting temperatures, vapour pressure, octanol/water partition coefficient, soil thin layer chromatography. Proposed Rule, Section 4. Toxic Substance Control Act. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-560/11-80-027. Washington, D.C. PB 81-141616.

3) Bowman, B.T., et W.W. Sans, 1982. Adsorption, desorption, soil mobility aqueous persistence and octanol-water partitioning coefficients of terbufos, terbufos sulfoxide and terbufos sulfone. J. Environ. Sci. Health B17 : 447-462.

4) EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines. Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate. EPA - 540/9-82-021.

5) Gerber, H.R., P. Ziegler, et P. Dubach, 1970. Leaching as a tool in the evaluation of herbicides. p. 118-125 in Proc. 10th British Weed Control Conf. Vol. I. ARC Weed Research Organization, Oxford.

6) Helling, C.S., 1971. Pesticide mobility in soils. I. Parameters of thin-layer chromatography. Soil Sci. Amer. Proc. 35 : 732-737. II. Applications of soil thin-layer chromatography. Ibid. 35 : 737-743. III Influence of soil properties. Ibid. 35 : 743-748.

7) Sharom, M.S., J.R.W. Miles, C.R. Harris et F.L. McEwen, 1980. Behaviour of 12 insecticides in soil and aqueous suspensions of soil and sediment. Water Res. 14 : 1095-1100.

C. MÉTABOLISM

L'objectif primordial d'une étude de métabolisme est de déterminer la nature ainsi que le taux de formation des principaux produits de dégradation d'un pesticide par des échantillons de sol, de sédiments ou d'eau. Ces études permettent également de déterminer l'apport microbien au processus de transformation. Des études en laboratoire sur la transformation et la persistance peuvent être utilisées avec les données photochimques et les études sur la mobilité pour déterminer le devenir probable dans l'environnement, et contribuer à la conception d'essais sur le terrain portant sur la dissipation et l'accumulation afin d'étayer ces précisions.

1. Soil (laboratoire) - Voies de dégradation et persistance.

   a) Les principaux produits de transformation doivent être identifiés à l'aide de techniques radio-isotopiques. Les techniques non radio-isotopiques peuvent être utilisées

pour déterminer les vitesses de dégradation (1). Les principaux produits de transformation sont présents à une concentration supérieure à 10 % de la concentration initiale du pesticide.

b) Il est important de signaler si les études en laboratoire sur la dégradation et la persistance sont réalisées dans des contentants "fermés" ou "ouverts". S'il est plus facile de garder les conditions stables (l'humidité, par exemple) dans un milieu fermé, la volatilisation du pesticide en sera par contre réduite. Dans un système ouvert, bien que le pesticide puisse se volatiliser, il est difficile de conserver un degré d'humidité stable et la plupart des pesticides seront plus persistants dans des sols secs. Aussi faut-il exercer beaucoup de prudence lorsqu'on interprète les données sur la persistance en laboratoire pour déduire le comportement en milieu naturel. Les systèmes à écoulement ou les systèmes qui permettent de recueillir les résidus des pesticides volatils sont recommandés.

c) La vitesse de dégradation du composé initial et de ses principaux produits de transformation doit être déterminée en aérobiose (sol stérilisé et non stérilisé), à des températures et à un contenu d'humidité constantes, dans l'obscurité. LA VITESSE DU MÉTABOLISME DOIT ÊTRE DÉTERMINÉE À DEUX TEMPÉRATURES PRÉCISES : une température se situant dans l'intervalle de 3 à 8 °C et une dans l'intervalle de 20 à 30 °C.

d) Il est recommandé, dans les études de métabolisme, d'utiliser des sols fraîchement prélevés et tamisés humides à travers un tamis de $\leq$ 4 mm. Si le sol est trop humide pour bien se tamiser, il peut être nécessaire de procéder à un séchage partiel à l'air.

e) Les sols non stérilisés doivent présenter une activité microbienne et les sols stérilisés ne doivent pas présenter d'activité microbienne au cours des études de métabolisme. Ce critère est déterminé en effectuant une numérotation sur plaque (6).

f) Un type de sol, de préférence un sol minéral, doit être analysé. Si le pesticide est destiné à traiter des cultures sur plusieurs types de sols et sur une vaste étendue, plusieurs types de sols devraient être inclus dans les expériences sur le métabolisme. D'autres effets sur la persistance dans diverses conditions peuvent être déterminés en analysant les sols à deux degrés d'humidité différents (taux réalistes d'humidité élevée et faible). Ces renseignements faciliteront l'interprétation des résultats obtenus sur le terrain.

g) Le pesticide est utilisé à une ou deux doses d'application. L'une des concentrations testée devrait être la dose maximum proposée. Avec deux doses, il est habituel que l'une des concentrations soit 10 fois supérieure à l'autre. Un soil particulier doit être apporté à la méthode d'incorporation du pesticide dans le sol; s'il est introduit avec un solvant organique et si ce dernier n'est pas complètement éliminé, l'activité microbienne pourrait être modifiée. Les sols doivent être humides lors du traitement.

h) Les meilleures périodes d'échantillonage se situent avant le traitement, après 0, 1, 3, 7 et 10 jours, après 2, 3, 4, 6, 8 et 10 semaines et après 3, 4, 6, 9 et 12 mois. Une fréquent d'échantillonnage plus élevée est utilisée au début pour déterminer le comportement des composés qui se transforment rapidement. Cependant, il ne sera pas nécessaire de procéder à un échantillonnage fréquent lorsque les propriétés structurelles de la molécule de pesticide laissent croire que le composé sera persistant. On peut mettre fin à l'essai lorsque le schéma de dégradation a été déterminé, ou après une période d'un an.

i) Métabolisme en milieu anaérobie. Les vitesses de dégradation du composé initial et de ses principaux produits de transformation doivent être déterminées en anaérobiose lorsque le pesticide doit être utilisé dans des régions innondées ou mal drainées, ou lorsq'une évaluation de la mobilité, des propriétés physico-chimiques et de la dégradation dans le sol du pesticide laissent croire une migration possible vers le sous-sol. Cette étude n'est pas exigée si l'on a procédé à des essais sédiments-eau en aérobiose.

L'échantillon de sol prélevé après un mois au cours de l'expérience sur la persistance en milieu aérobie peut être soit imbibé d'eau, soit imprégné de gaz inertes pour créer des conditions anaérobies. De cette façon, les essais en milieux aérobie et anaérobie peuvent être conduits parallèlement. En outre, les conditions anaérobies peuvent être imposées immédiatement après l'introduction du pesticide aux sols non traités. (4). Une fois les conditions anoxiques atteintes, des échantillons doivent être prélevés pour analyse après un et deux mois.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Classe de texture, granulométrie, pourcentage de carbone organique, capacité d'échange cationique, contenu d'humidité, et contenu maximum d'humidité à la capacité de rétention du sol.
2. Pureté analytique de l'ingrédient actif.
3. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.
4. Emplacement de traceur.
5. Quantité de pesticide ajoutée, d'application et quantité et description du solvant.
6. Température de détermination.
7. Date de prélèvement du sol, lieu de prélèvement, temps et conditions d'entreposage du sol et manutention et préparation du sol.
8. Poids traité et échantillonné.
9. Nombre de parcelles répétées.
10. Durée de l'expérience.
11. pH du sol.
12. Résultats des études sur l'activité microbienne.
13. Antécédents d'utilisation de pesticides au lieu de prélèvement.
14. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.
15. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Chapman, R.A., C.M., Tu, C.R. Harris, et C. Cole, 1981. Persistence of five pyrethroid insecticides in sterile and natural, mineral and organic soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 26 : 513-519.

2) Chapman, R.A., C.M., Tu, C.R. Harris, et Carol R. Harris, 1982. Biochemical and chemical transformations of phorate, phorate sulfoxide, and phorate sulfone in natural and sterile mineral and organic soil. J. Econ. Entomol. 75 : 112-117.

3) EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines. Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate. EPA - 540/9-82-021.

4) Jordan, E.G. et Donald D. Kauffman, 1986. Degradation of cis- and trans-permethrin in flooded soil. J. Agric. Food Chem. 34 : 880-884.

5) Laskowski, D.A., R.L. Swann, P.J. McCall et H.D. Bidlack, 1983. Soil degradation studies. Res. Rev. 85 : 139-147.

6) Miles, J.R.W., C.M. Tu et C.R. Harris, 1981. A laboratory study of the persistence of carbofuran and its 3-hydroxy- and 3 keto-metabolites in sterile and natural mineral and organic soils. J. Environ. Sci. Health B16 : 409-417.

2. Milieu aquatique (laboratoire) - anaérobie et aérobie

Des essais de métabolisme en milieu aquatique effectués en laboratoire sont exigés pour la plupart des pesticides devant être utilisés sur le terrain.

a) Des méthodes radio-isotopiques doivent être utilisées pour identifier les principaux produits de transformation. Des techniques non radio-isotopiques peuvent être utilisées pour déterminer les vitesses de dégradation. Les principaux produits de transformation sont ceux qui sont présents à une concentration supérieure à 10 % de la concentration initiale de pesticide.

b) Les vitesses de dégradation du composé initial et de ses principaux produits de transformation doivent être déterminés dans des milieux anaérobies et aérobies, à température constante. LES ESSAIS DOIVENT ÊTRE EFFECTUÉS À DEUX TEMPÉRATURES (DÉFINIES) : l'une dans l'intervalle de 3 à 8 °C et l'autre dans l'intervalle de 20 à 30 °C. Il n'est pas nécessaire de déterminer les produits de dégradation dans l'intervalle des basses températures, mais une connaissance de la vitesse de dégradation serait utile. Les incubations en milieu aérobie devraient être effectuées sous un éclairage normalisé, comme par exemple 16 heures de lumière, 8 heures d'obscurité, à l'aide de lampes fluorescentes du type recommandé pour la culture. Cependant, si le pesticide est sensible à la lumière, il faut procéder à une incubation aérobie supplémentaire dans l'obscurité, c'est-à-dire dans des fioles recouvertes d'étain. L'intensité de la lumière, la répartition des longueurs d'ondes et le temps d'exposition doivent être mesurés lorsque les incubations aérobies ne sont pas effectuées dans l'obscurité. Les incubations anaérobies doivent avoir lieu dans l'obscurité.

c) La dégradation aérobie doit être déterminée dans de l'eau naturelle non filtrée maintenue en conditions stables (10), ou oxygénée par agitation (7) ou par introduction d'air (3). Lorsque les propriétés physico-chimiques du pesticide (p. ex. les paramètres d'adsorption et de désorption) indiquent que le sédiment constituera un puits important pour le pesticide, la dégradation doit être étudiée dans des systèmes sédiments-eau (1, 2, 6, 11) plutôt que dans de l'eau non filtrée. Des conditions aérobies peuvent être maintenues dans des systèmes sédiments-eau soit en utilisant des contenants ouverts, soit par agitation ou introduction forcée d'air. L'eau et le sédiment doivent être fraîchement prélevés d'un sol représentatif.

Les incubations anérobies dans les systèmes sédiments-eau doivent être effectuées en même temps que les incubations aérobies. Les conditions de réduction doivent d'abord être établies en maintenant les échantillons sous l'azote ou en y introduisant de l'azote.

d) Les meilleures périodes d'échantillonnage sont avant le traitement, après 0, 1, 3, 7, et 10 jours, 2, 3, 4 et 6, 9 et 12 mois. Une fréquence d'échantillonnage moins élevée est acceptable lorsque les propriétés structurelles de la molécule de pesticide laissent croire que le composé sera persistant. L'étude devrait se poursuivre jusqu'à ce que le schéma de dégradation du composé initial et des principaux produits de transformation aient été établis, ou pendant un an.

e) Des échantillons d'eau stérile traitée ou des échantillons sédiments-eau, maintenus dans les mêmes conditions que les échantillons non stériles, doivent servir de témoins. Des numérations sur plaque standard doivent être effectuées afin de veiller à ce que le milieu demeure stérile pendant toute la durée de l'essai.

f) Le pesticide est utilisé à une ou deux doses d'application. Avec deux doses, il est habituel que l'une des concentrations soit de 10 fois supérieure à l'autre. L'une des concentrations de pesticide testées doit être la concentration maximum recommandée ou celle qui est susceptible de se produire dans l'écoulement ou à la suite d'une dispersion consécutive à une vaporisation (en général, < 1 ug mL^{-1}). Le pesticide doit être ajouté à la phase aqueuse comme solution aqueuse stérilisée par filtrage (7) ou, s'il n'est pas possible de le faire en raison de la solubilité, dans un volume minimum de solvant soluble dans l'eau, p. ex. l'acétone ou l'éthanol. L'utilisation de solvants peut influer sur la transformation par une sélection des types de micro-organismes et toucher les vitesses de croissance (9).

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Classe de texture, granulométrie et pourcentage de carbone organique des sédiments.
2. Biomasse microbienne.
3. Pureté analytique ou technique de l'ingrédient actif.
4. Bilan de matière (masse) à la fin de l'étude.
5. Emplacement du traceur.
6. Quantité de pesticides utilisées et quantité et description du solvant.

7. Températures de détermination.
8. Date du prélèvement des sédiments et de l'eau, lieu de prélèvement, manutention et préparation (y compris la méthode de stérilisation).
9. Rapport liquide-solide.
10. Poids et volumes traités et échantillonnés.
11. Nombre de parcelles répetées.
12. Durée de l'expérience.
13. pH.
14. Résultat de l'analyse de l'activité microbienne.
15. Oxygène dissous (eau) et potentiel d'oxydoréduction (sédiments) dans les essais anaérobies.
16. Particules en suspension.
17. Description exhaustive des méthodes d'essai et de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.
18. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.
19. Les détails sur l'intensité de la lumière, la répartition des longueurs d'ondes et le temps d'exposition devraient être signalés, s'il y a lieu (p. ex., pour les incubations aérobies qui ne sont pas menées dans l'obscurité).

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Bourquin, A.W., M.A. Hood et R.L. Garnas, 1977. An artificial microbial ecosystem for determining effects and fate of toxicants in salt-marsh environment. Develop. Indust. Microbial 18 : 185-191.

2) Johnson, B.T. et W. Lulves, 1975. Biodegradation of di-n-butylphthalate and di-2-ethylhexyphthalate in freshwater hydrosoil. J. Fish, Res. Bd. Can. 32 : 333-339.

3) Krzeminski, S.F., C.F. Brackett et J.D. Fisher, 1975. Fate of microbicidal 3-isothiazolone compounds in the environment. Modes and rates of dissipation. J. Agric. Food Chem. 23 : 1060-1068.

4) Liu, D., W.M.J. Strachan, K. Thomson et K. Kwasniewska, 1981. Determination of the biodegradability of organic compounds. Environ. Sci. Technol. 15 : 788-793.

5) Miyazaki, S., H.C. Sikka et R.S. Lynch, 1975. Metabolism of dichlobenil by microorganisms in the aquatic environment. J. Agric. Food Chem. 23 : 365-368.

6) Muir, D.C.G., et A.L. Yarechewski, 1982. Degradation of terbutryer in sediments and water under various redox conditions. J. Environ. Sci. Health B17 : 363-380.

7) Paris, D.F., W.C. Steen, G.L. Baughman et J.T. Barnett, 1981. Second-order model to predict microbial degradation of organic compounds in natural waters. Appl. Environ. Microbial. 41 : 603-609.

8) Parr, J.F. et S. Smith, 1973. Degradation of trifluralin under laboratory conditions and soil anaerobiosis. Soil Sci. 115 : 55-63.

9) Sharom, M.S. et J.R.W. Miles, 1981. The degradation of parathion and DDT in aqueous systems containing organic additives. J. Environ. Sci. Health B16 : 703-711.

10) Sharom, M.S., J.R.W. Miles, C.R. Harris et F.L. McEwen, 1980. Persistence of 12 insecticides in water. Water Res. 14 : 1089-1093.

11) Simsiman, G.V. et G. Chesters, 1976. Persistance of diquat in the aquatic environment. Water Res. 10 : 105-122.

D'autres informations sur les méthodes expérimentales et des ouvrages de référence pertinents figurent dans le document suivant :

EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines.
Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate
EPA - 540/9-82-021

6.3 ÉTUDES SUR LE TERRAIN

Les études sur le terrain sont nécessaires pour évaluer le devenir des pesticides dans l'environnement canadien et pour étayer les données physico-chimiques, de mobilité et du métabolisme provenant des essais en laboratoire. Les études sur le terrain sont effectuées sur des sols ou dans des milieux aquatiques représentatifs. Des études sur la dissipation et la cumulation doivent obligatoirement être effectuées pour que le pesticide soit homologué.

Définitions :

1) Types de sols - il existe deux principaux types de sols : les sols organiques et les sols minéraux. Les sols minéraux peuvent être subdivisés selon leur texture (par exemple, argile, limon argileux fin et sable limoneux, sable, etc).

2) Parcelle - unité d'expérimentation, p. ex., une parcelle témoin ou une parcelle traitée.

3) Parcelle répétée - une ou plusieurs parcelles traitées de manière identique à un site particulier.

4) Site - lieu géographique exact d'une étude.

5) Région - Colombie-Britannique, Prairies, Centre du Canada (Ontario-Québec), Maritimes.

6) Zone - partie d'une région caractérisée par des conditions climatiques ou des cultures particulières, p. ex., la partie du sud de l'Ontario où l'on cultive du mais constitue une zone à l'intérieur de la région du centre du Canada (Ontario-Québec).

7) Principaux produits de transformation - produits de dégradation ou métabolites du composé initial observés à tout moment au cours des essais en laboratoire (voir paragraphe 6.2.c) à un niveau supérieur à 10 % de la concentration initiale du composé.

8) Techniques idéales d'application et de plantation - utilisation d'appareils d'application spécialement adaptés pour appliquer les pesticides avec précision lors d'études sur de petites parcelles d'une manière semblable aux méthodes utilisées sur le terrain.

A. DISSIPATION ET ACCUMULATION - MILIEU TERRESTRE

Des études sur les pesticides destinés à être utilisés en milieu terrestre doivent être réalisées pour étayer les conclusions des essais en laboratoire, particulièrement en ce qui concerne la dissipation et l'accumulation, le lessivage et l'accumulation de résidus.

Les études sur le terrain visant à déterminer le comportement des pesticides dans le sol peuvent être effectuées à l'aide de plusieurs systèmes, aussi bien à petite qu'à grande échelle.

LES ÉTUDES SUR LE TERRAIN SUR DE PETITES PARCELLES ET LES ÉTUDES À GRANDE ÉCHELLE DOIVENT DÉMONTRER ADÉQUATEMENT LE COMPORTEMENT ET LE DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT DE LA SUBSTANCE ÉTUDIÉE DANS DES CONDITIONS QUI EXISTENT AU CANADA.

1. Il revient au demandeur d'homologation de décider de la taille des parcelles aux fins des études sur le terrain.

2. Environnement Canada suggère fortement l'utilisation de petites parcelles, mais cela n'est pas obligatoire.

3. Si le demandeur d'homologation décide de mener des études sur le terrain à grande échelle et que les données produites sur la dissipation du pesticide ne puissent pas être interprétées, Environment Canada peut exiger des études supplémentaires sur de petites parcelles.

1. Systèmes d'étude

1.1 Petites parcelles - Les petites parcelles (2, 6, 7, 8, 12, 13) sont traitées à l'aide de techniques d'application idéales, ce qui facilite l'obtention de courbes de dissipation satisfaisantes. Les dimensions des petites parcelles se situent généralement entre 100 cm^2 et 2500 cm^2 (micro-parcelles) (7, 8, 13), et 2 à 6 m^2.

Micro-parcelles - Dans les études sur micro-parcelles, il est possible d'utiliser des composés comportant un traceur, qui peuvent se révéler nécessaires pour les pesticides appliqués à des vitesses très faibles. Les micro-parcelles se prêtent particulièrement à l'étude de pesticides relativement immobiles, en raison des problèmes associés à l'enlèvement des couches de sol profondes.

Petites-parcelles - Lorsque la dispersion du pesticide est inégale en raison de l'interférence d'une culture, les courbes de dissipation peuvent se révéler difficiles à élaborer ou à interpréter. Dans ce cas, l'utilisation de petites parcelles dénudées (c'est-à-dire d'une superficie maximale de 2 sur 2 à 6 m non cultivée) peut être envisagée. Le désherbage manuel est la meilleure façon de dégager les parcelles. Le système de la parcelle dénudée est reconnu par Environnement Canada comme un système artificiel qui, néanmoins, peut être utile pour tracer une courbe de dissipation du pesticide qui puisse être interprétée. Environnement Canada reconnaît que les parcelles dénudées présentent des inconvénients, comme par exemple le fait

que la température et l'humidité du sol puissent ne pas représenter les conditions normales d'utilisation, et le fait que l'incidence de l'adsorption et de la rétention par les plantes sur le devenir dans l'environnement ne sera pas prise en compte. Néanmoins, les facteurs relatifs aux parcelles cultivées sont complexes et variables, et leurs effects peuvent être difficiles à quantifier et à interpréter. Pour ces raisons, Environnement Canada recommande que soient soumises des données recueillies lors d'études de petites parcelles dénudées. Cependant, les données recueillies lors d'études sur le terrain de parcelles cultivées sont acceptables si elles peuvent être interprétées et si les courbes de dissipation peuvent être clairement démontrées.

1.2 Études à grande échelle - Les études à grande échelle (1, 9, 10) suivent des pratiques agricoles (p. ex., culture avant la plantation, etc.) et exigent du matériel normal. La zone des parcelles traitées est habituellement de 8 rangées sur 24 mètres, mais peut s'étendre sur plusieurs hectares, selon le type d'expérience et l'utilisation prévue du produit.

Dans les études sur le terrain à grande échelle, l'objectif principal est de déterminer la dissipation du pesticide et de ses principaux produits de transformation dans le sol. Cependant, si les études sur le devenir dans l'environnement suivant leur cours normal, des données relatives aux résidus sur les cultures peuvent être recueillies pendant ces études et servir à répondre aux exigences de la partie 5 du circulaire à la profession T-1-237 pour l'homologation.

2. Protocole expérimental des études sur le terrain

2.1 Choix du site - Dans chaque région où on prévoit utiliser un pesticide, des études sur le terrain devraient être effectuées afin de tenir compte de la distribution des cultures et de la gamme des textures de sol (p. ex., les sols les plus fins par rapport à précipitations élevées et température du sol basse par rapport à température du sol élevée).

Le nombre suggéré de sites d'études sur le terrain en sol minéral, pour une culture importante répartie dans tout le Canada, est déterminé au tableau 1. Bien que la distribution régionale théorique des sites d'essais (présentée au tableau 1) soit conçue pour comprendre la variation des conditions du sol et des conditions climatiques à l'intérieur de chaque région, cette distribution peut être modifiée par substitution** ou addition à la lumière de la distribution de la culture cible ou en se fondant sur des preuves scientifiques bien étayées ayant rapport au comportement et au devenir dans l'environnement d'un

pesticide en particulier. Cependant, le demandeur devrait utiliser avec soin les conseils du tableau 1, en tenant compte de sa responsabilité de démontrer le devenir dans l'environnement canadien du pesticide à homologuer.

Tableau 1

Distribution régionale suggérée du nombre de sites d'études sur le terrain sur sol minéral*

Région	Sol canadien	Sol américan approprié	Total
Colombie-Britannique	1	1	2
Prairies	3	1	4
Centre du Canada (Ontario, Québec)	2	2	4
Maritimes	1	1	2

* Là où la culture est effectuée à la fois sur des sols minéraux et sur des sols organiques, un site canadien supplémentaires doit être composé de sol organique.

** Par exemple, il est possible de demander une exemption en démontrant qu'une étude en Ontario pourrait se substituer à une étude menée dans les Maritimes en se fondant sur les conditions semblables au niveau du sol, du climat et de la nappe d'eau.

Les études sur le terrain en sol canadien sont obligatoires. Cependant, les résultats d'études menées dans des sites appropriés des États américains du nord, dans des conditions climatiques semblables et sur des types de sols semblables à ceux des régions où l'utilisation est prévue au Canada, peuvent être présentés au lieu d'études menées au Canada selon les critères suivants (voir également tableau 1) :

- Un site américain peut se substituer à l'un des deux sites suggérés pour la Colombie-Britannique;

- Un site américain peut se substituer à l'un des quatre sites suggérés pour les Prairies;

- Deux sites américains peuvent se substituer à deux des quatre sites suggérés pour le centre du Canada;

- Un site américain peut se substituer à l'un des deux sites suggérés pour les Maritimes.

Pour la région du centre du Canada, dans le cas où la culture en question n'est effectuée que dans le sud de l'Ontario, il doit y avoir un total de 2 terrains d'étude (un ou plusieurs sites américains appropriés et au moins un site dans le sud de l'Ontario).

Le tabeau 2 illustre des exemples de situations réelles.

Tableau 2

Nombre de sites

Utilisation	Région	Site canadien	Site américain approprié	Total
Utilisation dans plusieurs régions p. ex., céréales	Prairies	3	1	4
	Centre du Canada (Ontario)	1	1	2
	Maritimes	1	0	1
Utilisation dans une région, p.ex., tomates	Centre du Canada (Ontario)	1	1	2
Pesticide de vergers	Colombie-Britannique	1	1	2
	Centre du Canada (Ontario)	1	1	2
	Maritimes	1	0	1

Si les données obtenues par les études sur le terrain ne permettent pas de démontrer adéquatement le devenir dans l'environnement et les conditions possibles d'utilisation d'un pesticide, des études supplémentaires seront exisgés.

2.2 Nombre de parcelles par site

Parcelles répétées - Au moins deux parcelles répétées doivent être traitées à chaque site.

Parcelle témoin - Des parcelles témoins non traitées devraient toujours faire partie des études. Les échantillons de parcelles témoins constituent une source de sol non contaminé pouvant servir à déterminer en laboratoire la stabilité et la possibilité de récupération des résidus emmagasinés et peuvent ne pas nécessiter un échantillonnage aussi fréquent que les parcelles traitées (p. ex., un maximum de trois fois au cours de toute la période d'échantillonnage).

Zones tampons - Les parcelles doivent être séparées par des zones tampons fain d'empêcher les parcelles de se contaminer mutuellement au cours du traitement.

2.3 Application de pesticide - Les parcelles répétées doivent être traitées au taux maximum d'application recommandé en utilisant la formulation commerciale et en suivant la durée d'application à la fois pour les applications simples et les applications multiples, le cas échéant. La méthode d'application du pesticide devrait suivre le plus près possible la procédure d'application commerciale normale.

2.4 Exigences en matière d'échantillonnage - À chaque échantillonnage, il faut s'assurer que les échantillons de sol destinés à l'analyse des résidus soient représentatifs des parcelles répétées. Un échantillonnage précis et cohérent est essentiel à l'obtention de résultats significatifs.

a) Schémas d'échantillonnage

i) Un schéma d'échantillonnage du sol systématique ou aléatoire (11) peut être adopté, selon le type d'application. Par exemple, le sol peut être échantillonné uniquement en lignes (sillons de semis ou traitement en bandes) ou selon un schéma qui permet de couvrir toute la zone de traitement (application à la volée). Il peut être difficile d'obtenir des résultats qui se prêtent à interprétation lorsqu'on a recours à l'échantillonnage en lignes; il est recommandé d'accorder une attention extrême à la procédure d'application et d'échantillonnage.

ii) Les rangées extérieures ne doivent pas être comprises dans l'échantillonnage pour éviter la variabilité attribuable à la dérive ou à la possibilité que certaines zones ne soient pas suffisamment traitées; dans le cas des parcelles situées en lieux clos, cette variabilité peut être causée par des effets lisière.

iii) Après l'échantillonnage, les trous laissés par le prélèvement doivent être identifiés.

iv) Il peut être utile de boucher les trous afin d'empêcher que le sol traité ne se creuse davantage, faussant aussi les résultats.

b) Profondeur de l'échantillonnage

i) Afin de démontrer de maière exhaustive le devenir du pesticide à l'étude, le sol doit être prélevé à une profondeur suffisante pour englober à chaque prélèvement la distribution verticale du pesticide et de ses principaux produits de transformation. Les données provenant des essais en laboratoire (propriétés physico-chimiques, mobilité et transformation) peuvent, avec les estimations portant sur l'alimentation en eaux (p. ex. données sur les précipitations moyennes, irrigation prévue) et les propriétés de perméabilité du sol, servir à déterminer les profondeurs appropriées.

ii) Les carottes doivent être divisées en au moins deux morceaux afin de déterminer l'étendue du lessivage du pesticide ou de ses principaux produits de transformation. Le morceau inférieur des carottes prélevées ne doit pas contenir de l'ingrédient actif ou de ses principaux produits de transformation, et le sol doit être prélevé à une profondeur suffisante pour le démontrer.

iii) En l'absence de précipitations ou d'irrigation, les échantillons initiaux peuvent être prélevés juste au-dessous de la profondeur d'incorporation.

iv) Lors des derniers prélèvements, une profondeur de 15 cm devrait suffire pour les composés de faible mobilité.

v) Lorsqu'on étudie des composés de mobilité élevée ou des composés imcorporés dans le sol, il peur se révéler nécessaire d'effectuer les prélèvements à une plus grande profondeur, particulièrement si la saison tire à sa fin ou s'il y a beaucoup de précipitations.

c) Périodes où les échantillons doivent être prélevés

i) Les prélèvements doivent être effectués avant le traitement, immédiatement après le traitement et à intervalle croissant (quotidien, hebdomadaire, mensuel) entre les prélèvements en fonction d'estimations préalables sur la dissipation du pesticide.

ii) La dissipation d'un produit ayant fait l'objet d'applications multiples au cours d'une saison doit être étudiée au cours d'un cycle complet d'applications (4).

iii) Les résidus doivent être analysés jusqu'à ce que : (1) 90 % du pesticide ou de ses principaux produits de transformation soient disparus du profil du sol ou (2) le schéma de dissipation ait été clairement établi. Il est nécessaire de déterminer plus de 50 % du temps de dissipation (DT_{50}) à partir de l'application initiale étant donné qu'il arrive souvent que la constante de dissipation diminue avec le temps (c.-à-d. que la demi-vie, contrairement à la cinétique du premier ordre, n'est pas constante).

iv) Un échantillon de parcelles doit être prélevé à la fin de la saison de croissance afin de déterminer les résidus qui se seront accumulés pour la prochaine saison (il peut s'avérer nécessaire de procéder à des prélèvements les années suivantes). Si la dissipation est lente, il faut procéder à des études à long terme.

d) Nombre et mélange d'échantillons

i) Le nombre et le diamètre (habituellement de 3 à 12 cm) des carottes à prélever doivent être fondés sur les dimensions de la parcelle, le type de sol et la quantité de sol nécessaire à l'analyse.

ii) Des carottes prélevées à des profondeurs identiques dans une même parcelle peuvent être mélangées afin de produire un échantillon composé représentatif duquel une fraction (par exemple, 300 g) peut être soumise à l'analyse.

iii) Deux séries de carottes devraient être prélevées au temps zéro dans chaque parcelle traitée et analysées séparément afin d'établir de manière certaine la quantité initiale de résidus. La quantité de pesticide dans tous les échantillons de sol subséquents sera évaluée par rapport à la valeur au temps zéro.

iv) Les échantillons provenant des parcelles répétées ne doivent pas être mélangés.

v) Un nombre suffisant de carottes par parcelle doit être recueilli à chaque prélèvement de manière à ce que l'échantillon soit représentatif de la parcelle. Par exemple, un échantillon composé provenant d'une petite

parcelle de 2 m sur 1 m comprendre de 10 à 15 carottes de sol (de 3 cm de diamètre) par prélèvement sur une période d'un an. Pour les études sur le terrain de plus longue durée, il faut utiliser des petites parcelles de plus grande superficie afin de permettre la collecte d'un plus grand nombre de carottes en raison de l'augmentation du nombre de prélèvements. En raison de l'augmentation des dimensions de la parcelle, le nombre de carottes prélevées par échantillonnage doit être augmenté (p. ex., si les dimensions de la parcelle sont doublées, le nombre de carottes recueilli par prélèvement doit être haussé de 50 %).

vi) En ce qui concerne les grandes parcelles, on prélève habituellement des carottes d'un plus grand diamètre, mais il faut en prélever 20 ou plus; la variation que présentement les grandes parcelles est supérieure à celle des petites parcelles en raison d'une application moins uniforme de pesticide et d'une plus importante variation naturelle du sol.

vii) Si, à l'intérieur d'une même parcelle, on trouve des zones composées de différents types de sols, de matières organiques, etc., ou encore des monticules ou des dépressions, des carottes représentatives de ces zones doivent être mélangées et analysées séparément des autres échantillons (c.-à-d. que tous les échantillons ne sont pas mélangés ensemble).

e) Manutention des échantillons

Les échantillons de sols et de récoltes doivent être congelés s'ils ne peuvent être extraits sur-le-champ. Dans le but de vérifier la stabilité des résidus de pesticide au cours de l'entreposage, des échantillons de sol non traités doivent être additionnés de substances analytiques (produits initiaux et principaux produits de transformation), entreposés puis extraits et analysés de la même manière que les échantillons provenant des parcelles traitées (5).

3. Cas particuliers

a) Faible vitesse d'application

Les pesticides devant être appliqués à une très faible vitesse peuvent présenter des problèmes en ce qui concerne leur détection dans le sol peu après l'application. La meilleure méthode de résoudre ces problèmes est d'abaisser la limite de détection en mettant au point des techniques d'analyse plus sensibles. Si cela est impossible, des études sur le terrain

(sur petite parcelle ou à grande échelle) peuvent être menées à une vitesse d'application d'environ deux ou trois fois la vitesse maximum recommandée. À l'appui de ces études à une vitesse accélérée, une procédure de bio-essai ou une étude de la dissipation sur micro-parcelle à l'aide d'un pesticide comportant un traceur peut être considérée acceptable dans certains cas. Les études sur le terrain ayant recours à un pesticide technique radio-isotopique peuvent être présentées comme seules études sur la dissipation sur le terrain, pourvu qu'elles soient étayées par des données recueillies lors d'études comparatives (en laboratoire ou sur le terrain) menées à l'aide d'un pesticide technique et formulé. Ces études comparatives serviraient à évaluer la similarité des deux substances mises à l'épreuve en ce qui concerne la dissipation (transformation et lessivage) dans le sol.

Lorsque les études sur le terrain sont réalisées à l'aide d'un produit formulé contenant un pesticide marqué, des précautions particulières doivent être prises pour veiller à ce que le pesticide comporte de la même manière qu'un pesticide non marqué par le produit formulé (p. ex., le simple fait "d'arroser" un produit formulé avec un pesticide marqué peut entraîner des résultats non représentatifs et inacceptables). Il est préférable de procéder à la formulation à l'échelle en laboratoire avec un produit marqué.

b) Études à grande échelle sur des vergers

On recommande de procéder à des études sur petite parcelle dans les vergers. Les parcelles doivent être situées entre les arbres plutôt que sous les arbres ou la ligne du couvert. Cependant, si des études à grande échelle sont effectuées, la zone à traiter devrait être suffisamment grande pour permettre l'utilisation de la méthode d'application commerciale. Les parcelles répétées doivent être délimitées et comprendre au moins cinq arbres de dimensions comparables à l'intérieur de cette zone traitée. Les échantillons de sol devraient être prélevés dans deux zones distinctes à l'intérieur d'une parcelle répétée : i) la ligne du couvert (en lignes) et ii) entre les lignes. Les échantillons de ces deux zones ne devraient pas être mélangés ensemble; cependant, des échantillons de la même zone peuvent être mélangés. En général, 10 à 15 échantillons de sol devraient suffire. Les résidus de pesticides dans les couches organiques de surface (chaume ou litière) doivent être évaluées à des intervalles appropriés. Des échantillons de la couche organique de surface ne doivent pas être mélangés avec des échantillons de sol. Afin d'obtenir un bon échantillon de la couche organique de surface, il peut être nécessaire de prélever des échantillons sur une zone plus grande que celle qui aurait été normalement échantillonnée avec un carottier normal.

Rapports

1. Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

   a) Classe de texture, granulométrie et pourcentage de carbone organique à chaque profondeur du sol où sont effectués les prélèvements.

   b) Espèces, variété, espacement et espacement des rangées, stade de développement (au moment des prélèvements), date de plantation et de récolte, labourage, culture et fertilisation, le cas échéant.

   c) Description générale de la formulation (p. ex., type, véhiculeur, adjuvants).

   d) Numéro de lot de la formulation et concentration de l'ingrédient actif.

   e) Bilan de matière. Dans le cas des études sur le terrain menées à l'aide de substances non marquées, cette exigence peut être satisfaite en comparant directement la quantité de substance initiales des principaux produits de transformation extractables dans le profil du sol à chaque prélèvement avec la quantité de pesticide initialement appliquée. Le calcul des concentrations de résidus, fondé sur des quantités équivalentes de substance initiale par unité de surface de sol (p. ex., kg ha^{-1}) permet cette comparison directe. Pour les études menées sur le terrain à l'aide de substances marquées, le bilan de matière devrait comprendre des quantités de résidus de pesticides non extractables ou "fixées" dans le profil du sol.

   f) Emplacement du traceur sur la molécule, le cas échéant.

   g) Méthode d'application, type de matériel, date et heure d'application. Quantité et description du diluant et des additifs. Volume à vaporiser par unité de surface et vitesse d'application. Conditions météorologiques pendant l'application, y compris la couverture nuageuse, le vent, la température et l'humidité relative.

   h) Lieu des essais.

   i) Conditions et durée de l'entreposage de l'échantillon.

   j) Nombre de parcelles répétées. Durée de l'expérience.

   k) pH observé à chaque profondeur.

l) Antécédents d'utilisation de pesticides au site. Topographie du site. Disposition des parcelles. Température, précipitations et irrigation de la parcelle pour la période de prélèvement. Les demandeurs d'homologation doivent prendre note que dans les cas où la photodégradation constitue une cause principale de dissipation du pesticide, il faut préciser le nombre d'heures d'ensoleillement et l'intensité de la lumière.

m) Profondeur approximative et fluctuations de la nappe d'eau (lorsque les résidus de pesticide sont mobiles et que les nappes d'eau sont peu profondes). La présence d'une nappe d'eau élevée (< 15 pi) peut avoir une incidence sur le comportement du pesticide dans l'environnement et sur sa dissipation sur le site de l'étude. Si les données sur la nappe d'eau ne peuvent être obtenues par des levés des ou auprès de sources locales, elles devraient être recueilles sur le site, si on trouve à la fois une nappe d'eau élevée et un pesticide mobile.

n) Contenu d'humidité et densité apparente de l'échantillon.

o) Stabilité des résidus à l'entreposage.

p) Description exhaustive de la procédure d'échantillonnage et d'analyse.

q) Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

2. Pourraient également être présentés des renseignements supplémentaires qui pourraient faciliter l'interprétation, tels que la porosité, le contenu d'humidité du sol à la capacité de rétention et au point de flétrissement permanent, d'autres conditions atmosphériques, des données sur les conditions atmosphériques dans le passé, la classification taxinomique du sol, la description des ensembles de couches du sol, l'état général des parcelles au cours de l'étude, etc.

3. Les données sur les résidus des échantillons prélevés lors des études sur le terrain ne doivent par être corrigées pour tenir compte de la perte de stabilité en entreposage.

4. Une comparaison des conditions climatiques et du sol entre les sites d'études américains et les régions prévues d'utilisation au Canada devrait figurer dans les rapports.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Birk, L.A. et F.E.B. Roadhouse, 1964. Penetration and persistence in soil of the herbicide atrazine. Can. J. Plant Sci. 44 : 21-27.

2) Chapman, R.A. et C.R. Harris, 1982. Persistence of isofenphos and isazophos in a mineral and an organic soil. J. Environ. Sci. Health B17 : 355-361.

3) Chapman, R.A., C.R. Harris et Carol Harris, 1986. The effect of formulation and moisture level on the persistence of carbofuran in a soil containing biological systems adapted to its degradation. J. Environ. Sci. Health B21 : 57-66.

4) Chapman, R.A., J.H. Toman, C.R. Harris et C. Cole, 1983. Fenvalerate concentrations in a mineral and an organic soil receiving multiple applications during the growing season. J. Environ. Sci. Health B18: 686-690.

5) Evans, C.E. et L.A. Norris, 1986. Picloram stability in a sample of forest soil during handling and storage. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 37 : 496-500.

6) Harris, C.R., H.J. Svec et W.W. Sans, 1971. Toxicological studies on cutworms. VII. Microplot field experiments on the effectiveness of four experimental insecticides applied as rye cover crop and soil treatments for control of the dark-sided cutworm. J. Econ. Entomol. 64 : 493-496.

7) Harvey, J. Jr., 1983. A simple method of evaluating soil breakdown of ^{14}C-pesticides under field conditions. Residue Rev. 85 : 149-158.

8) Hill, B.D., 1981. Persistence and distribution of fenvalerate residues in soil under field and laboratory conditions. J. Agric. Food Chem. 29 : 107-110.

9) Hunter, J.H. et E.H. Stobbe, 1972. Movement and persistence of picloram in soil. Weed Sci. 20 : 486-489.

10) Khan, S.U., H.A Hamilton et J.E. Hogue, 1976. Fonofos residues in an organic soil and vegetable crops following treatment of the soil with the insecticide. Pestic. Sci. 7 : 553-558.

11) Petersen, R.G. et L.D. Calvin, 1965. Sampling. Pages 54-72 in (C.A. Black, D.D. Evans, J.L. White, L.E. Ensminger et F.E. Clark, éd.). Methods of soil analysis, Vol. I. Amer. Soc. Agron. Spec. Publ. No. 9. American Society of Agronomy, Madison, WI.

12) Smith, A.E. et A. Walker, 1977. A quantitative study of asulam persistence in soil. Pestic. Sci. 8 : 449-456.

13) Walker, A. et P.A. Brown, 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34 : 143-149.

D'autre renseignements sur la procédure expérimentale et les ouvrages de références figurent dans le document suivant :

EPA, 1982. Pesticide Assessment Guidelines. Subdivision N. Chemistry : Environmental Fate EPA-540/9-82-021.

B. DISSIPATION ET ACCUMULATION - MILIEU AQUATIQUE

Il faut avoir recours à la fois à des essais en laboratoire et à des études sur le terrain pour évaluer de manière exhaustive le devenir et les effets des pesticides dans les eaux naturelles (2). La vitesse de dissipation, et les niveaux et les types de produits de transformation relevés dans les études sur les terrains peuvent différer de ceux qui ont été relevés lors d'essais en laboratoire. L'étude en milieu aquatique vise à confirmer et à vérifier les résultats des essais en laboratoire et à déterminer la distribution du pesticide dans des parcelles aquatiques - sédimentaires.

Les études en milieu aquatique sont exigées pour éclaircir le devenir de tous les pesticides déversés directement dans l'eau. Des études en milieu aquatique sont habituellement exigées pour les pesticides destinés à l'utilisation à grande échelle en foresterie ou en agriculture. Dans les cas où les études sur le terrain de la dissipation d'un pesticide en système aquatique ne font pas partie de la présentation, le demandeur doit fournir les raisons pour lesquelles il n'a pas réalisé les études. Voici, des facteurs atténuants pouvant justifier la décision de ne pas effectuer d'étude en milieu aquatique :

1) faible persistance
2) faible mobilité
3) faible potentiel de bioaccumulation
4) faible toxicité aigue pour les organismes aquatiques
5) mode d'utilisation proposé présentant peu de possibilités d'incidence sur l'environnement (p. ex., cultures spécialisées)

Systèmes d'étude

1) Des études à petite échelle en milieu aquatique sont habituellement exigées. De petites mares naturelles ou artificielles de 1 à 5 m^3, < 1 m de profondeur dont la superficie est < 50 m^2 et dont les débits entrant et sortant sont faibles ou nuls, se prêtent aux études à petite échelle en milieu aquatique (4, 7, 8, 12). Pour les études à petite échelle, un seul site canadien peut être exigé si des études supplémentaires sur la dissipation en milieu aquatique sont effectuées à l'extérieur de Canada, tout en étant représentatives des conditions canadiennes. Si des études à petite échelle menées au Canada ne sont pas satisfaisantes, soit parce qu'elles n'ont pas pu démontrer les caractéristiques de

dissipation et d'accumulation du pesticide, soit parce que les résultats diffèrent de manière significative de ceux obtenus à la suite des études effectuées à l'extérieur du Canada, il pourrait se révéler nécessaire de mener des études au Canada. Si aucune étude en milieu aquatique effectuée à l'extérieur du Canada n'est présentée, des études doivent être menées au Canada à au moins deux sites. Les sites choisis doivent représenter les extrêmes des conditions aquatiques et climatiques relevées dans les régions principales d'utilisation.

2) Études à grande échelle en milieu aquatique. Bien que l'on recommande d'effectuer des études en milieu aquatique à petite échelle, des études à grade échelle menées au Canada (y compris les études de coraux limniques (10), de mares, de cours d'eau, etc.) peuvent les remplacer.

Dans le cas des pesticides destinés à être utilisés dans l'eau et des pesticides ayant un potentiel élevé de répercussion (directe ou indirecte) sur des organismes aquatiques non visés, les études à grande échelle en milieu aquatique seront exigées de façon à ce que le pesticide puisse être évalué dans des conditions réelles d'utilisation. Ces études peuvent être combinées à des études d'incidence biologique. Des études à grande échelle doivent être menées dans les régions principales d'utilisation.

3) La contrôle du niveau de résidus de pesticide dans les eaux situées près des zones traitées (6, 13) peut être exigé en plus d'études à petite ou à grande échelle afin de confirmer que les conditions d'utilisation énoncées n'entraînent pas de contamination aquatique par écoulement, ruissellement, érosion ou lessivage. Dans la plupart des cas, les essais de contrôle se limiteront à l'analyse de résidus de pesticide. La sensibilité analytique devrait se situer sous les niveaux prévus d'incidence sur les systèmes biologiques. Dans des situations inhabituelles, où des niveaux de non-incidence inférieurs à la sensibilité analytique ont été observés, l'établissement d'indices biologiques peut se révéler nécessaire. Les essais de contrôle sont normalement effectués pendant la période d'homologation temporaire.

2. Protocole expérimental

Les éléments de l'environnement aquatique (p. ex., eau, sédiments, organismes vivants) qui jouent un rôle essentiel dans le devenir d'un pesticide doivent faire l'objet de nombreaux prélèvements (p. ex., les sédiments et les solides en suspension constituent des phases importantes pour les substances dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 1 ug/ml^{-1}). Pour prévoir les phases susceptibles d'être essentielles, il faut connaître les propriétés

physico-chimiques, l'adsorption et la désorption, la vitesse de transformation ainsi que les produits du pesticide. L'utilisation de modèles de devenir aquatique à phases multiples, tels que EXAMS (1) et celui du CNRC (9), peut faciliter cette prédiction. Ces modèles peuvent être utilisés pour prévoir le devenir et peuvent se révéler utiles dans la conception d'études sur le terrain mais, à l'heure actuelle, ils ne peuvent remplacer ces dernières.

a) Les systèmes d'étude en milieu aquatique doient simuler les caractéristiques chimiques et sédimentaires de l'eau susceptibles d'être relevées parmi les conditions d'utilisation au Canada. Pour les produits utilisés dans l'eau ou sur les rives, la méthode d'application recommandée doit être suivie et le produit appliqué à la vitesse et selon le nombre d'applications maximums. Pour d'autres produits, l'application doit simuler les pires conditions possibles, par exemple, une vaporisation directe accidentelle par avion ou la dispersion du produit vaporisé sur des terrains adjacents. Dans ces cas l'addition directe du produit dans l'eau est recommandée. Là où l'étiquette recommande plusieurs applications, le protcole expérimental doit comprendre des applications de pesticide conformes aux instructions de l'étiquette.

b) Il faut habituellement utiliser le produit final. L'utilisation d'un pesticide comportant un traceur dans les études à petite échelle peut être considérée comme un moyen d'évaluer le bilan de matière.

c) Des études sur la dissipation en milieu aquatique doivent être effectuées au moins en double. Il est nécessaire d'effectuer un échantillonnage des sites témoins et des sites traités avant l'application de pesticide afin de déterminer s'il existe une similarité entre les sites. Les sites témoins devraient faire l'objet de prélèvements dans toutes les études afin de fournir des données de base sur les caractéristiques de l'eau et des sédiments. L'utilisation de compartiments dans les mares ou les lacs peu profonds facilite les traitements en double.

d) Les pesticides devraient être appliqués à la période de l'année recommandée pour l'utilisation. Le prélèvement doit être effectué avant et immédiatement après le traitement et à des intervalles croissants entre les prélèvements (quotidien, hebdomadaire, mensuel) selon les évaluations de la dissipation établies à partir de données obtenues en laboratoire.

e) Des échantillons provenant d'une mare ou d'un compartiment peuvent être mélangés afin de constituer un seul échantillon représentatif par traitement pour chaque prélèvement. Afin d'englober toutes les concentrations possibles, il est recommandé de procéder au prélèvement d'eau de surface (0 à 5 cm) et d'eau souterraine (20 cm). L'appareil de

prélèvement doit être conçu de manière à minimiser toute contamination à partir de la nappe de surface (p. ex., par une bouche d'entrée pouvant être ouverte sous l'eau). L'eau provenant de diverses profondeurs doit être analysée séparément.

f) Les échantillons de sédiments ne doivent être prélevés que dans les cinq premiers centimètres de surface. Des échantillons prélevés à de plus grandes profondeurs peuvent présenter une concentration de résidus de pesticide réduite par suite d'une dilution. Les appareils qui n'imposent qu'une perturbation minime aux sédiments, tels que les carottiers (5), sont recommandés. Il est également possible d'utiliser des contenants remplis de sédiments placés au fond de la mare avant le traitement puis retirés à intervalles réguliers (7). L'échantillon de sédiments doit être débarrassé de l'excès d'eau, en évitant de jeter les flocons situés à l'interface sédiment-eau.

g) Si possible, l'extraction des résidus des échantillons d'eau doit être amorcée immédiatement par l'addition d'un solvant approprié lorsque les essais en laboratoire indiquent une transformation rapide des résidus du pesticide en eau naturelle. Dans le cas contraire, les échantillons doivent être réfrigérés immédiatement et extraits dès que possible. Les échantillons de sédiments doivent être congelés immédiatement. Afin de vérifier la stabilité des pesticides pendant l'entreposage, les échantillons d'eau et de sédiments provenant des eaux non traitées doivent être additionnés de substances analytiques, entreposés et analysés de la même manière que les échantillons provenant des zones traitées.

h) Si l'on utilise du plastique, et en particulier du polyéthylène, pour délimiter des mares ou des compartiments artificiels, il faut contrôler l'adsorption ou la désorption du produit à travers les parois de plastique (4, 11).

i) Ces études peuvent être combinées avec des études de toxicologie environnementale sur l'accumulation et la transformation chez les poissons, les invertébrés et les macrophytes aquatiques non visés.

Rapports

Les rapports devraient comprendre les renseignements suivants :

1. Caractéristiques des sédiments (classe de texture, granulométrie et pourcentage de carbone organique).
2. Oxygène dissous, pH, solides en suspension, turbidité et température de l'eau.
3. Potentiel d'oxydoréduction, température et pH des sédiments.

4. Espèces de plantes, variété et biomasse, le cas échéant.
5. Lieu et description du site de l'étude.
6. Poids, volume ou zone traitée et échantillonnée. Nombre de parcelles répétées.
7. Méthode d'application, équipement utilisé, date et heure d'application, quantité de diluant, volume vaporisé par unité de surface, vitesse d'application et conditions météorologiques au moment de l'application (nuages, vents, humidité relative et température).
8. Description de la formulation utilisée (p. ex., type, véhiculeurs), numéro de lot et concentration de l'ingrédient actif.
9. Dates de prélèvement des échantillons et description exhaustive des procédures d'échantillonnage et d'analyse.
10. Toute correction apportée aux données portant sur les résidus des pesticides doit être énoncée clairement et étayée par des calculs.
11. Conditions et durée de l'entreposage des échantillons et données sur la stabilité en entreposage.
12. Précipitations, heures d'ensoleillement et débit d'écoulement de l'eau pendant la durée de l'étude.
13. Bilan de matière (masse) ou évaluation approximative du bilan de matière (masse) lorsqu'il n'est pas possible d'arriver à un résultat exact.
14. Description et interprétation précises des résultats de l'essai.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Burns, L.A., D.M. Cline et R.R. Lassiter, 1981. Exposure analysis modelling system, EXAMS : User manual and documentation. U.S. EPA Environmental Research Lab., Athens, GA.

2) Crossland, N.O. et K.E. Elgar, 1983. Fate and biological effects of insecticides in ponds. In : Proceedings of I.U.P.A.C. Congress on Pesticide Chemistry, 1982. Osaka.

3) EPA, 1982. Field accumulation studies of aquatic non-target organisms. Pages 107-108 in Pesticide assessment guidelines. Subdivision N. Chemistry : Environmental fate. EPA-540/9-82-021.

4) Hughes, D.N., M.G. Boyer, M.H. Papst et C.D. Fowle, 1980. Persistence of three organophosphorus insecticides in artificial ponds and some biological implications. Arch. environ. Contam. Toxicol. 9 : 269-279.

5) Hurlbert, S.H., M.S. Mulla, J.O. Keith, W.E. Westlake et M.E. Dusch, 1970. Biological effects and persistence of dursban in freshwater ponds. J. Econ. Entomol. 63 : 43-52.

6) Miles, J.R.W. et C.R. Harris, 1978. Insecticide residues in water, sediment, and fish of the drainage system of the Holland Marsh, Ontario, Canada, 1972-75. J. Econ, Entomol. 71 : 125-131.

7) Rawn, G.P., G.R.B. Webster et D.C.G. Muir, 1982. Fate of permethrin in model outdoor ponds. J. Environ. Sci. Health B17(5) : 463-486.

8) Rice, C.P., H.C. Sikka et R.S. Lynch, 1974. Persistence of dichlobenil in a farm pond. J. Agric. Food Chem. 22 : 533-534.

9) Roberts, J.R., J.T. McGarrity et W.K. Marshall, 1981. A screen for the relative persistence of lipophilic organic chemicals in aquatic ecosystems - an analysis of the role of a simple computer model in screening. Conseil national de recherches du Canada. Pub. N° 18570.

10) Solomon, K.R., K. Smith, G. Guest, J.Y. Yoo et N.K. Kaushik, 1980. Use of limnocorrals in studying the effects of pesticides in the aquatic ecosystem. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 975 : 1-9.

11) Solomon, K.R., J.Y. Yoo, D. Lean, N.K. Kaushik, K.E. Day et G.L. Stephenson, 1986. Methoxychlor distribution, dissipation and effects of chemicals in small enclosures in ponds. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13 : 313-326.

12) Stephenson, R.R. et D.F. Kane, 1984. Persistence and effects of chemicals in small enclosures in ponds. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13 : 313-326.

13) Yoo, J.Y., D.C.G. Muir et B.E. Baker, 1981. Persistence and movement of cyanazine and procyazine in soil under field conditions. Can. J. Soil, Sci. 61 : 237-242.

C. CAS PARTICULIERS RELIÉS AU MODÈLE D'EMPLOI PRÉVU

Il existe des exigences supplémentaires ou moins strictes pour des cas qui ne s'insèrent par exactement dans les catégories "usage en milieu terrestre" et "usage en milieu aquatique" ou qui, inversement, sont des cas plus particuliers qui nécessitent une considération distincte.

1. Foresterie

L'application d'un pesticide en forêt touche les milieux tant terrestre qu'aquatique (1, 2, 3). Les analyses en laboratoire sont les mêmes que pour l'application en milieu terrestre, tandis que les essais sur le terrain sont effectués sur des sites aussi bien aquatiques que terrestres. Les études sur le terrain de la

dissipation et de l'accumulation viseront à recueillir des données sur les résidus dans les éléments suivants : le feuillage, la couverture de feuilles mortes, le sol couvert de feuilles mortes, le sol exposé, l'eau qui coule ou qui stagne et les sédiments qui en proviennent, les poissons et d'autres organismes non visés. On peut prélever des données en double sur un même site si l'usage prévu n'englobe pas des milieux forestiers très divers, sinon il faut prélever des échantillons sur au moins deux sites différents. Certaines épreuves de persistance sur le terrain, soit en milieu terrestre, soit en milieu aquatique, doivent être faites sous des conditions canadiennes, aux fins d'homologation au Canada pour l'usage en foresterie.

2. Pesticides à mélanger au moment de l'emploi

Lorsque deux pesticides ou plus doivent être appliqués ensemble, la dissipation et la persistance ne sont normalement pas changées par la combinaison des pesticides. L'information sur les constituants particuliers sera obtenue par des études suggérées dans les lignes directrices. Une épreuve en laboratoire ou sur le terrain portant sur la persistance peut être requise selon le cas.

3. Serres

L'utilisation en serres porte sur une zone limitée ou restreinte. Les essais sur la volatilité et la photodégradation dans l'air ont déjà été mentionées (6.2 A 1, 3 (iii)). Si des études d'adsorption et de désorption sont disponibles, il n'est pas nécessaire de procéder à des études de lessivage. Les études sur le terrain peuvent prendre la forme d'épreuves dans des zones confinées ou sur de petites parcelles, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer des études sur le terrain à grande échelle, car ils ne correspondent par à l'usage prévu.

4. Usage domestique à l'intérieur et à l'extérieur

Étant donné que le profil d'emploi porte sur des quantités et une zone limitées, des essais en laboratoire peuvent se révéler suffisantes pour déterminer le devenir dans l'environnement. Si des données d'adsorption et de désorption sont disponibles, il n'est pas nécessaire de procéder à des études de lessivage. Des épreuves sur le terrain à petite échelle peuvent être requises selon le cas et la portée de la désignation d'emploi. Des épreuves sur le terrain à grande échelle sur la dissipation et l'accumulation ne sont pas indiquées.

5. Divers

La plupart des usages se situeront dans l'une des catégories décrites, c'est-à-dire usage en milieu terrestre, en milieu aquatique ou dans des conditions particulières. Un examen au cas

par cas des situations inhabituelles ou des nouveaux modèles d'emploi permettra de déterminer la portée et le type des études nécessaires à l'évaluation du devenir dans l'environnement. D'autres informations peuvent être requises pour un pesticide particulier en plus des études décrites dans les lignes directrices.

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Feng, J.C., et H.D. Klassen, 1986. Forestry field and laboratory manual for herbicide residue sampling, sample processing and reporting. Forest Pest Management Institute, Canadian Forestry Service, Sault Ste. Marie, Ontario, Canada. Info. Rep. FPM-X-72.

2) Roberts, J.R., R. Greenhalgh, et W.K. Marshall (éd.), 1977. Proceedings of a Symposium on Fenitrothion : the long-term effects of its use in forest ecosystems. Conseil national de recherches du Canada : Ottawa, Canada. NRCC/CNRC. No. 16073 : 573-614.

3) Szeto, S., et K.M.S. Sundaram, 1981. Residues of chlorpyrifos-methyl in balsam fir foliage, forest litter, soil, stream water, sediment and fish tissue after double serial applications of Reldan(R). J. Environ. Sci. Health B16 : 743-766.

6.4 ENTREPOSAGE, ÉLIMINATION ET DÉCONTAMINATION

A. RENSEIGNEMENTS FIGURANT SUR L'ÉTIQUETTE ET L'EMBALLAGE

a) Durée de vie et stabilité dans les conditions d'entreposage typiques.

i) Détérioration ou transformation du pesticide
ii) Test de corrosion sur les contenants
iii) Facilité avec laquelle le contenant peut être rincé

b) Bonne méthode d'élimination du produit excédentaire : pesticides non utilisés et liquides de rinçage (1).

c) Élimination des contenants vides (2).

d) Décontamination en cas de contact avec un pesticide ou de déversement durant le transport.

e) Évaluation des périodes d'attente appropriées, p. ex., à partir de la photolyse en phase vapeur (3).

OUVRAGES CONSULTÉS

1) Dillon, A.P. (éd.), 1981. Pesticide disposal and detoxification processes and techniques. Pollution Technology Review. No. 81. Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. 587 p.

2) Miles, J.R.W., C.R. Harris et D.C. Morrow, 1983. Assessment of hazards associated with pesticide container disposal and of rinsing procedures as a means of enabling disposal of pesticide containers in sanitary landfills. J. Environ. Sci. Health B18 : 305-315.

3) Soderquist, C.J., D.G. Crosby, K.W. Moilanen, J.N. Seiber et J.E. Woodrow, 1975. Occurrence of trifluralin and its photoproducts in air. J. Agri. Food Chem. 23 : 304-309.

6.5 ÉVALUATION DES DONNÉES SUR LE DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT

Pour qu'un pesticide soit homolgué, son devenir dans les systèmes biotiques doit être connu. Ces données sur le devenir dans l'environnement ont pour objet de déterminer si une contamination est possible et, le cas échéant, à quel degré. Les études proposées dans les lignes directrices fournissent suffisamment de renseignements pour permettra d'évaluer l'effet de l'usage prévu sur l'environnement. Cet effet sera évalué, avec les données toxicologiques, pour déterminer l'innocuité ou les risques d'un composé. L'analyse des risques et des avantages d'un pesticide, orientée particulièrement vers la distribution et l'importance de l'usage, permettra de décider si une pesticide peut être homologué. Cette décision relève de la Direction des pesticides, ministère de l'Agriculture du Canada.

TMemo4